

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
30. Mai 2002 (30.05.2002)

PCT

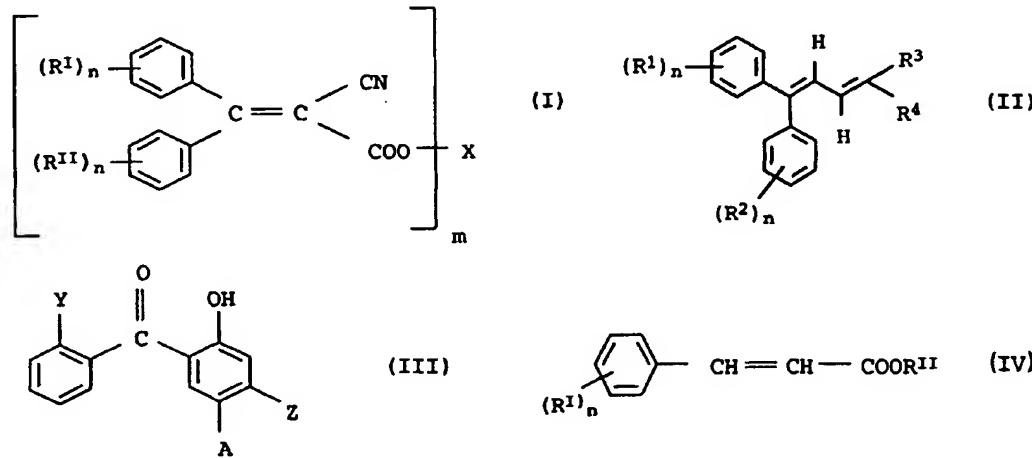
(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 02/42368 A2

- (51) Internationale Patentklassifikation⁷: C08K 5/00, C08L 23/02 (72) Erfinder; und
(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): HAREMZA, Sylke [DE/DE]; Ringstr. 13, 69151 Neckargemünd (DE).
APPEL, Manfred [DE/DE]; Eckenerstrasse 4, 76829 Landau (DE). TRAUTH, Hubert [DE/DE]; Milanstr. 6, 67373 Dudenhofen (DE). HOFMANN, Erik [DE/DE]; Gerhart-Hauptmann-Strasse 26, 67258 Heßheim (DE).
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/13596 (22) Internationales Anmeldedatum:
22. November 2001 (22.11.2001)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch (74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; 67056 Ludwigshafen (DE).
- (30) Angaben zur Priorität:
100 58 290.7 23. November 2000 (23.11.2000) DE (81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: METHOD FOR STABILIZING POLYOLEFINS

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR STABILISIERUNG VON POLYOLEFINEN



WO 02/42368 A2

(57) Abstract: A method for the production of polyolefins which are subjected to the effect of water and stabilized against visible and ultraviolet light, wherein light stabilizers are added to the polyolefin. The inventive method is characterized in that the light stabilizers are selected from the following compounds a) d): a) cyanoacrylic acid esters of formula I, b) 4,4 diarylbutadienes of formula II, c) benzophenones of formula III, d) cinnamic acid esters of formula IV, the variables having the meaning cited in the description.

(57) Zusammenfassung: Verfahren zur herstellung von Polyolefinen, die der Einwirkung von Wasser ausgesetzt sind, und die gegen sichtbares und ultraviolettes Licht stabilisiert sind, bei dem man dem Polzolefin Lichtstabilisatoren zufügt, dadurch gekennzeichnet, dass die Lichtstabilisatoren ausgewählt sind aus den nachstehenden Verbindungen a) bis d) a) Cyanoacrylsäureestern der Formel I b) 4,4 Diarylbutadienen Der Formel II c) Benzophenonen der Formel III d) Zimtsäureestern der Formel IV wobei die Variablen der Beschreibung angegebene bedeutung haben.



(84) **Bestimmungsstaaten (regional):** ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

Verfahren zur Stabilisierung von Polyolefinen

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Polyolefinen, die der Einwirkung von Wasser ausgesetzt sind, und die gegen sichtbares und ultraviolettes Licht stabilisiert sind, bei dem man dem Polyolefin Lichtstabilisatoren zufügt.

Weiterhin betrifft die Erfindung Verfahren zur Verminderung der Vergilbung von gegen sichtbares und ultraviolettes Licht stabilisierten Polyolefinen, die der Einwirkung von Wasser ausgesetzt sind.

Außerdem betrifft die Erfindung bei Einwirkung von Wasser vergilbungsbeständige, gegen sichtbares und ultraviolettes Licht stabilisierte Polyolefine, sowie Formkörper, Folien und Schäume aus diesen Polyolefinen.

Schließlich betrifft die Erfindung die Verwendung von Lichtstabilisatoren in Polyolefinen, die der Einwirkung von Wasser ausgesetzt sind.

Polyolefine, insbesondere die Homo- und Copolymeren des Ethylens und des Propylens, werden üblicherweise gegen sichtbares und ultraviolettes (UV) Licht stabilisiert, um der Schädigung des Polymeren durch Photooxidation entgegenzuwirken. 1988 wurden ca. 75 % der in Kunststoffen verwendeten Lichtstabilisatoren (Lichtschutzmittel) in Polyolefinen eingesetzt (R. Gächter, H. Müller, Plastics Additives Handbook, 4. Aufl., Hanser Verlag München 1993, Neudruck 1996, S. 130).

Polyolefine, die Lichtstabilisatoren enthalten und die Einwirkung von Wasser ausgesetzt sind, zeigen üblicherweise eine im Laufe der Zeit zunehmende Vergilbung: die anfangs opake, weiße oder helle Eigenfarbe verändert sich unter der Einwirkung von Wasser nach gelblich bis bräunlich. Diese Vergilbung ist aus ästhetischen Gründen unerwünscht. Der Einwirkung von Wasser sind Polyolefine bei zahlreichen Anwendungen ausgesetzt, z.B. bei Rohren für Trinkwasser und Abwasser, Fittings für Trink- und Abwasserrohre, bei Verpackungen und Folien, insbesondere Verpackungen für Kosmetika (z.B. Shampoo, Cremes, andere wasserhaltige Kosmetikprodukte) und Verpackungen und Folien für Lebensmittel (z.B. Obst, Gemüse, Fleisch und andere wasserhaltige Lebensmittel), für Trinkwasserflaschen, im gesamten Außenbereich wie z.B. Gartenmöbel, Fenster und Beschläge, Leuchtengehäuse, Kfz-Außenteile, etc. Die nachteilige Vergilbung erschwert oder vereitelt die

2

Verwendung von Polyolefinen in Anwendungen, bei denen der Kunststoff Wassereinwirkung ausgesetzt ist.

Es bestand die Aufgabe den geschilderten Nachteilen abzuheben.

5 Insbesondere bestand die Aufgabe, ein Verfahren bereitzustellen, mit dem gegen Licht stabilisierte Polyolefine erhältlich sind, die unter der Einwirkung von Wasser deutlich weniger vergilben als die gegen Licht stabilisierten Polyolefine des Standes der Technik.

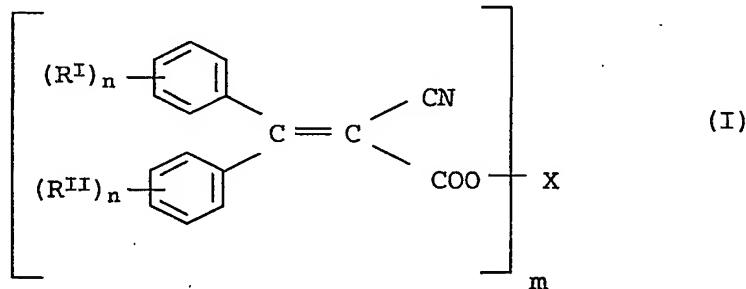
10

Außerdem bestand die Aufgabe, gegen Licht stabilisierte Polyolefine bereitzustellen, die in Wasser eine deutlich geringere Vergilbung zeigen als die bekannten stabilisierten Polyolefine.

15 Demgemäß wurde das eingangs definierte Verfahren zur Herstellung von Polyolefinen gefunden. Es ist dadurch gekennzeichnet, daß die Lichtstabilisatoren ausgewählt sind aus den nachstehenden Verbindungen a) bis d)

20 a) Cyanoacrylsäureestern der Formel I

25



30

mit

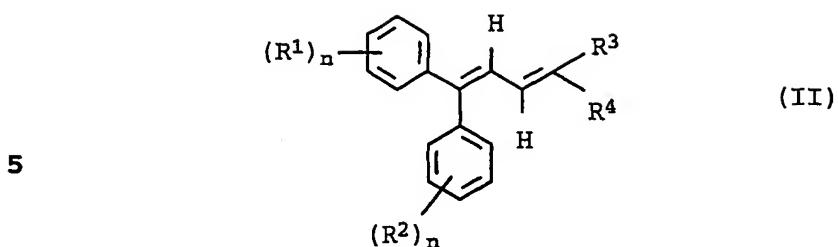
- R¹ und R² Wasserstoff, C₁-C₂₀-Alkyl, C₂-C₁₀-Alkenyl,
35 C₃-C₁₀-Cycloalkenyl, C₁-C₁₂-Alkoxy, Aryl, Heteroaryl, gegebenenfalls substituiert,
- X Ethyl, 2-Ethylhexyl, Pentaerythrityl,
Propan-1,2,3-triyl, Polyalkylenglycolrest,
- n ganze Zahl von 0 bis 3,
- m ganze Zahl von 1 bis 4,

40

b) 4,4-Diarylbutadienen der Formel II

45

3



in der das Diensystem in der Z,Z; Z,E; E,Z oder E,E Konfiguration oder einer Mischung davon vorliegt und in der die Variablen unabhängig voneinander folgende Bedeutung haben:

R¹ und R² Wasserstoff, C₁-C₂₀-Alkyl, C₂-C₁₀-Alkenyl, C₃-C₁₀-Cycloalkyl, C₃-C₁₀-Cycloalkenyl, C₁-C₁₂-Alkoxy, C₁-C₂₀-Alkoxycarbonyl, C₁-C₁₂-Alkylamino, C₁-C₁₂-Dialkylamino, Aryl, Heteroaryl, gegebenenfalls substituiert, wasserlöslich machende Substituenten, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Carboxylat-, Sulfonat- oder Ammoniumresten;

R³ Wasserstoff, COOR⁵, COR⁵, CONR⁵R⁶, CN, O=S(-R⁵)=O, O=S(-OR⁵)=O, R⁷O-P(-OR⁸)=O, C₁-C₂₀-Alkyl, C₂-C₁₀-Alkenyl, C₃-C₁₀-Cycloalkyl, C₇-C₁₀-Bicycloalkyl, C₃-C₁₀-Cycloalkenyl, C₇-C₁₀-Bicycloalkenyl, Aryl, Heteroaryl, gegebenenfalls substituiert;

R⁴ COOR⁶, COR⁶, CONR⁵R⁶, CN, O=S(-R⁶)=O, O=S(-OR⁶)=O, R⁷O-P(-OR⁸)=O, C₁-C₂₀-Alkyl, C₂-C₁₀-Alkenyl, C₃-C₁₀-Cycloalkyl, C₇-C₁₀-Bicycloalkyl, C₃-C₁₀-Cycloalkenyl, C₇-C₁₀-Bicycloalkenyl, Aryl, Heteroaryl, gegebenenfalls substituiert;

R⁵ bis R⁸ Wasserstoff, C₁-C₂₀-Alkyl, C₂-C₁₀-Alkenyl, C₃-C₁₀-Cycloalkyl, C₇-C₁₀-Bicycloalkyl, C₃-C₁₀-Cycloalkenyl, C₇-C₁₀-Bicycloalkenyl, Aryl, Heteroaryl, gegebenenfalls substituiert;

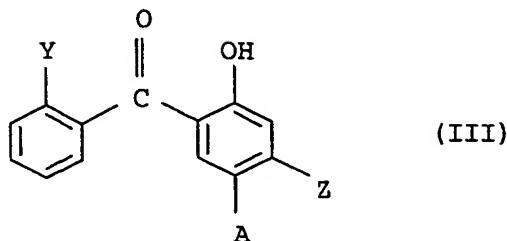
n 1 bis 3,

wobei die Variablen R³ bis R⁸ untereinander, jeweils zusammen mit den Kohlenstoffatomen, an die sie gebunden sind, gemeinsam einen 5- oder 6-Ring bilden können, der gegebenenfalls weiter anelliert sein kann,

4

c) Benzophenonen der Formel III

5



10

mit

Y Wasserstoff, COOR^I oder OH,

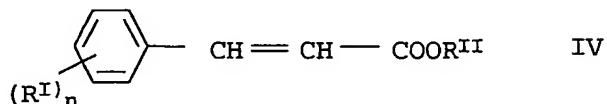
15

Z OR^I oder N $\begin{array}{c} \diagup R^I \\ \diagdown R^{II} \end{array}$ A Wasserstoff oder SO₃H,

20

d) Zimtsäureestern der Formel IV

25



30

wobei R^I, R^{II} und n die bei a) angegebene Bedeutung haben.

35

Außerdem wurde das eingangs definierte Verfahren zur Verminderung der Vergilbung gefunden. Es ist dadurch gekennzeichnet daß die verwendeten Lichtstabilisatoren ausgewählt sind aus den Verbindungen wie oben definiert unter a) bis d).

40

Weiterhin betrifft die Erfindung die eingangs definierten Polyolefine, enthaltend als Lichtstabilisatoren mindestens eine der Verbindungen a) bis d) wie oben definiert, sowie Formkörper, Folien und Schäume aus diesem Polyolefinen.

45

Schließlich betrifft die Erfindung die eingangs genannte Verwendung von Lichtstabilisatoren, wobei diese ausgewählt sind aus den Verbindungen a) bis d) wie oben definiert.

Wasser umfasst Wasser aller Art, insbesondere Trinkwasser, Abwasser von Haushalten und Gewerbebetrieben, destilliertes, entionisiertes und vollentsalztes Wasser, Regenwasser, Grundwasser,

Wasser der Oberflächengewässer (Flüsse, Seen), Meerwasser, Quellwasser sowie Mineral- und Heilwasser.

Als Polyolefine sind alle Polymeren aus Olefinen geeignet, insbesondere Polymere von Ethylen, Propylen, But-1-en, Isobutylen und 4-Methylpenten.

Unter Polymere sollen sowohl Homopolymere, als auch Copolymeren aus einem der genannten Monomere als Hauptmonomer und anderen Monomeren als Comonomere, verstanden werden.

Bevorzugte Polyolefine sind die Homopolymere und Copolymeren des Ethylens sowie die Homopolymere und Copolymeren des Propylens.

15 Ethylen-Polymere:

Geeignete Polyethylen (PE)-Homopolymere sind z.B.:

- PE-LD (LD = low density), erhältlich nach dem Hochdruckverfahren (ICI) bei 1000 bis 3000 bar und 150 bis 300°C mit Sauerstoff oder Peroxiden als Katalysatoren in Autoklaven oder Rohrreaktoren. Stark verzweigt mit unterschiedlich langen Verzweigungen, Kristallinität 40 bis 50 %, Dichte 0,915 bis 0,935 g/cm³, mittlere Molmasse bis 600 000 g/mol.
- PE-LLD (LLD = linear low density), erhältlich mit Metallkomplex-Katalysatoren im Niederdruckverfahren aus der Gasphase, aus einer Lösung (z.B. Benzin), in einer Suspension oder mit einem modifizierten Hochdruckverfahren. Schwach verzweigt mit in sich unverzweigten Seitenketten, Molmassen höher als bei PE-LD.
- PE-HD (HD = high density), erhältlich nach dem Mitteldruck-(Phillips) und Niederdruck-(Ziegler)-Verfahren. Nach Phillips bei 30 bis 40 bar, 85 bis 180°C, Chromoxid als Katalysator, Molmassen etwa 50 000 g/mol. Nach Ziegler bei 1 bis 50 bar, 20 bis 150°C, Titanhalide, Titanester oder Aluminiumalkyle als Katalysatoren, Molmasse etwa 200 000 bis 400 000 g/mol. Durchführung in Suspension, Lösung, Gasphase oder Masse. Sehr schwach verzweigt, Kristallinität 60 bis 80 %, Dichte 0,942 bis 0,965 g/cm³.
- PE-HD-HMW (HMW = high molecular weight), erhältlich nach Ziegler-, Phillips- oder Gasphasenmethode. Hohe Dichte und hohe Molmasse.

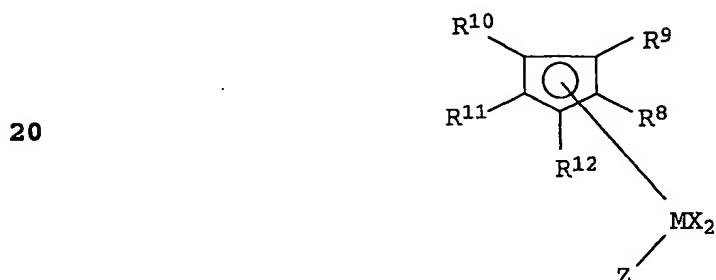
6

- PE-HD-UHMW (UHMW = ultra high molecular weight) erhältlich mit modifizierten Ziegler-Katalysator, Molmasse 3 000 000 bis 6 000 000 g/mol.

5 Besonders geeignet ist Polyethylen, das in einem Gasphasenwirbelbettverfahren unter Verwendung von (üblicherweise geträgerten) Katalysatoren hergestellt wird, z.B. Lupolen® (Elenac).

10 Besonders bevorzugt ist Polyethylen, das unter Verwendung von Metallocen-Katalysatoren hergestellt wird. Derartiges Polyethylen ist z.B. als Luflexen® (Elenac) im Handel erhältlich. Das Metallocen-Katalysatorsystem wird nachfolgend näher beschrieben.

15 Als Metallocenkomplexe eignen sich beispielsweise folgende Verbindungen der allgemeinen Formel:



25

in der die Substituenten folgende Bedeutung haben:

M Titan, Zirkonium, Hafnium, Vanadium, Niob oder Tantal,

30 X Fluor, Chlor, Brom, Iod, Wasserstoff oder C₁- bis C₁₀-Alkyl,

35 R⁸ bis R¹² Wasserstoff, C₁- bis C₁₀-Alkyl, 5- bis 7-gliedriges Cycloalkyl, das seinerseits ein C₁- bis C₁₀-Alkyl als Substituent tragen kann, C₆- bis C₁₅-Aryl oder Aryl-alkyl, wobei gegebenenfalls auch zwei benachbarte Reste gemeinsam für 4 bis 15 C-Atome aufweisende cyclische Gruppen stehen können oder Si(R¹³)₃ mit

40 R¹³ C₁- bis C₁₀-Alkyl, C₃- bis C₁₀-Cycloalkyl oder C₆- bis C₁₅-Aryl,

45 Z für X oder

steht,

wobei die Reste

5

R¹⁴ bis R¹⁸ Wasserstoff, C₁- bis C₁₀-Alkyl, 5- bis 7-gliedriges Cycloalkyl, das seinerseits ein C₁- bis C₁₀-Alkyl als Substituent tragen kann, C₆- bis C₁₅-Aryl oder Arylalkyl bedeuten und wobei gegebenenfalls auch zwei benachbarte Reste gemeinsam für 4 bis 15 C-Atome aufweisende cyclische Gruppen stehen können, oder Si(R¹⁹)₃ mit

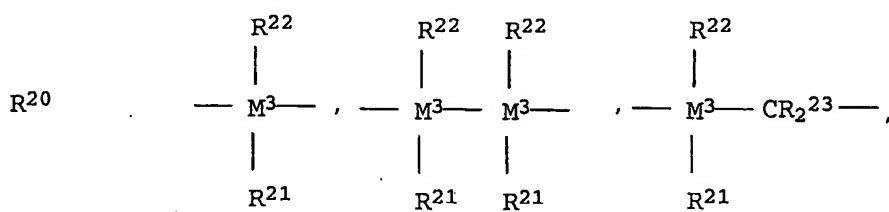
10 R¹⁹

C₁- bis C₁₀-Alkyl, C₆- bis C₁₅-Aryl oder C₃- bis C₁₀-Cycloalkyl,

15

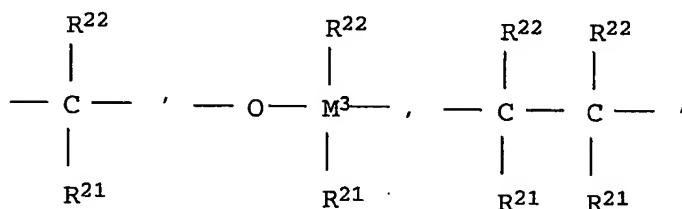
oder wobei die Reste R¹¹ und Z gemeinsam eine Gruppierung -R²⁰-A- bilden, in der

20



25

30



= BR²², = AlR²², -Ge-, -Sn-, -O-, -S-, = SO, ≠ SO₂, = NR²², = CO, = PR²² oder = P(O)R²² ist,

35

wobei R²¹, R²² und R²³

40

gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine C₁-C₁₀-Alkylgruppe, eine C₁-C₁₀-Fluoralkylgruppe, eine C₆-C₁₀-Fluorarylgruppe, eine C₆-C₁₀-Arylgruppe, eine C₁-C₁₀-Alkoxygruppe, eine C₂-C₁₀-Alkenylgruppe, eine C₇-C₄₀-Arylalkylgruppe, eine C₈-C₄₀-Arylalkenylgruppe oder eine C₇-C₄₀-Alkylarylgruppe bedeuten oder wobei zwei benachbarte Reste jeweils mit den sie verbindenden Atomen einen Ring bilden, und

45

M³ Silicium, Germanium oder Zinn ist,

A — O —, — S —, > NR²⁴ oder > PR²⁴ bedeuten, mit

5

R²⁴ C₁- bis C₁₀-Alkyl, C₆- bis C₁₅-Aryl, C₃- bis C₁₀-Cycloalkyl, Alkylaryl oder Si(R²⁵)₃,

R²⁵ Wasserstoff, C₁- bis C₁₀-Alkyl, C₆- bis C₁₅-Aryl, das
10 seinerseits mit C₁- bis C₄-Alkylgruppen substituiert
sein kann oder C₃- bis C₁₀-Cycloalkyl

oder wobei die Reste R¹¹ und R¹⁷ gemeinsam eine Gruppierung -R²⁰- bilden.

15

Besonders geeignete Metallocenkomplexe sind beispielsweise in der DE-A 198 06 435, Seite 3, Zeile 68 bis Seite 5, Zeile 67 beschrieben. Es wird ausdrücklich auf die genannte Textstelle verwiesen.

20

Die Synthese derartiger Komplexverbindungen kann nach an sich bekannten Methoden erfolgen, wobei die Umsetzung der entsprechend substituierten, cyclischen Kohlenwasserstoffanionen mit Halogeniden von Titan, Zirkonium, Hafnium, Vanadium, Niob oder Tantal,
25 bevorzugt ist.

Beispiele für entsprechende Herstellungsverfahren sind u.a. im Journal of Organometallic Chemistry, 369 (1989), 359-370 beschrieben.

30

Es können auch Mischungen verschiedener Metallocenkomplexe eingesetzt werden.

35

In der Regel werden die Metallocenkomplexe durch eine Aktivatorverbindung aktiviert. Geeignete Aktivatoren sind insbesondere Verbindungen, die Metallocenium-Ionen bilden.

40

Geeignete metalloceniumionenbildende Verbindungen sind insbesondere Komplexverbindungen, ausgewählt aus der Gruppe der starken, neutralen Lewissäuren, der ionischen Verbindungen mit lewissauren Kationen und der ionischen Verbindungen mit Brönsted-Säuren als Kation.

45

Als starke, neutrale Lewissäuren sind Verbindungen der allgemeinen Formel

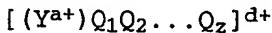
bevorzugt, in der

5 M^4 ein Element der III. Hauptgruppe des Periodensystems bedeutet, insbesondere B, Al oder Ga,

X^1 , X^2 und X^3

10 für Wasserstoff, C₁- bis C₁₀-Alkyl, C₆- bis C₁₅-Aryl, Alkylaryl, Arylalkyl, Halogenalkyl oder Halogenaryl mit jeweils 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atome im Arylrest oder Fluor, Chlor, Brom oder Jod stehen, insbesondere für Halogenaryle, vorzugsweise für Pentafluorphenyl.

15 Als ionische Verbindungen mit lewissauren Kationen sind Verbindungen der allgemeinen Formel



20 geeignet, in denen

Y ein Element der I. bis VI. Hauptgruppe oder der I. bis VIII. Nebengruppe des Periodensystems bedeutet,

25 Q₁ bis Q_z für einfach negativ geladene Reste wie C₁- bis C₂₈-Alkyl, C₆- bis C₁₅-Aryl, Alkylaryl, Arylalkyl, Halogenalkyl, Halogenaryl mit jeweils 6 bis 20 C-Atomen im Aryl- und 1 bis 28 C-Atome im Alkylrest, C₁- bis C₁₀-Cycloalkyl, welches gegebenenfalls mit C₁- bis 30 C₁₀-Alkylgruppen substituiert sein kann, Halogen, C₁- bis C₂₈-Alkoxy, C₆- bis C₁₅-Aryloxy, Silyl- oder Mercaptylgruppen

a für ganze Zahlen von 1 bis 6 steht
 35 z für ganze Zahlen von 0 bis 5
 d der Differenz a-z entspricht, wobei d jedoch größer oder gleich 1 ist.

Besonders geeignet sind Carboniumkationen, Oxoniumkationen und 40 Sulfoniumkationen sowie kationische Übergangsmetallkomplexe. Insbesondere sind das Triphenylmethylkation, das Silberkation und das 1,1'-Dimethylferrocenylkation zu nennen. Bevorzugt besitzen sie nicht koordinierende Gegenionen, insbesondere Borverbindungen, wie sie auch in der WO-A 91/09882 genannt werden, bevorzugt 45 Tetrakis(pentafluorophenyl)borat.

10

Ionische Verbindungen mit Brönsted-Säuren als Kationen und vorzugsweise ebenfalls nicht koordinierende Gegenionen sind in der WO-A 91/09882 genannt, bevorzugtes Kation ist das N,N-Dimethyl-anilinium.

5

Als Ethylen-Copolymere sind alle handelsüblichen Ethylen-Copolymere geeignet, beispielsweise Luflexen®-Typen (Elenac), Nordel® und Engage® (Dow, DuPont). Als Comonomere sind alle α-Olefine mit 3 bis 10 C-Atomen geeignet, insbesondere Propylen, But-1-en,

10 Hex-1-en und Oct-1-en, außerdem Alkylacrylate und -methacrylate mit 1 bis 20 C-Atomen im Alkylrest, insbesondere Butylacrylat. Weitere geeignete Comonomere sind Diene wie z.B. Butadien, Isopren und Octadien sowie Dicyclopentadien.

15 Es handelt sich üblicherweise um statistische Copolymere oder Block- oder Impactcopolymere.

Block- oder Impactcopolymere aus Ethylen und Comonomeren sind Polymere, bei denen man in der ersten Stufe ein Homopolymer des 20 Comonomeren oder ein statistisches Copolymer des Comonomeren mit bis zu 15 Gew.-%, bevorzugt bis zu 6 Gew.-% Ethylen herstellt und dann in der zweiten Stufe ein Comonomer-Ethylen-Copolymer mit Ethylengehalten von 15 bis 80 Gew.-% hinzupolymerisiert. In der Regel wird soviel des Comonomer-Ethylen-Copolymers hinzupolymeriert, daß das in der zweiten Stufe erzeugte Copolymer im Endprodukt einen Anteil von 3 bis 60 Gew.-% aufweist.

Die Polymerisation zur Herstellung der Ethylen-Comonomer-Copolymere kann mittels eines Ziegler-Natta-Katalysatorsystems erfolgen. Dabei werden insbesondere solche Katalysatorsysteme verwendet, die neben einer titanhaltigen Feststoffkomponente noch Cokatalysatoren in Form von organischen Aluminiumverbindungen und Elektronendonatorverbindungen aufweisen.

35 Es können aber auch Katalysatorsysteme auf der Basis von Metallocenverbindungen bzw. auf der Basis von polymerisationsaktiven Metallkomplexen eingesetzt werden.

Propylen-Polymere:

40

Unter der Bezeichnung Polypropylen sollen nachfolgend sowohl Homo- als auch Copolymere des Propylens verstanden werden. Copolymere des Propylens enthalten in untergeordneten Mengen mit Propylen copolymerisierbare Monomere, beispielsweise 45 C₂-C₈-Alk-1-ene wie u.a. Ethylen, But-1-en, Pent-1-en oder Hex-1-en. Es können auch zwei oder mehr verschiedene Comonomere verwendet werden.

11

Geeignete Polypropylene sind u.a. Homopolymere des Propylens oder Copolymeren des Propylens mit bis zu 50 Gew.-% einpolymerisierter anderer Alk-1-ene mit bis zu 8 C-Atomen. Die Copolymeren des Propylens sind hierbei statistische Copolymeren oder Block- oder Impactcopolymere. Sofern die Copolymeren des Propylens statistisch aufgebaut sind, enthalten sie im allgemeinen bis zu 15 Gew.-%, bevorzugt bis zu 6 Gew.-%, andere Alk-1-ene mit bis zu 8 C-Atomen, insbesondere Ethylen, But-1-en oder ein Gemisch aus Ethylen und But-1-en.

10

Block- oder Impactcopolymere des Propylens sind Polymere, bei denen man in der ersten Stufe ein Propylenhomopolymer oder ein statistisches Copolymer des Propylens mit bis zu 15 Gew.-%, bevorzugt bis zu 6 Gew.-%, anderer Alk-1-ene mit bis zu 8 C-Atomen herstellt und dann in der zweiten Stufe ein Propylen-Ethylen-Copolymer mit Ethylengehalten von 15 bis 80 Gew.-%, wobei das Propylen-Ethylen-Copolymer zusätzlich noch weitere C₄-C₈-Alk-1-ene enthalten kann, hinzupolymerisiert. In der Regel wird soviel des Propylen-Ethylen-Copolymer hinzupolymerisiert, daß das in der zweiten Stufe erzeugte Copolymer im Endprodukt einen Anteil von 3 bis 60 Gew-% aufweist.

Die Polymerisation zur Herstellung von Polypropylen kann mittels eines Ziegler-Natta-Katalysatorsystems erfolgen. Dabei werden insbesondere solche Katalysatorsysteme verwendet, die neben einer titanhaltigen Feststoffkomponente a) noch Cokatalysatoren in Form von organischen Aluminiumverbindungen b) und Elektronendonatorverbindungen c) aufweisen.

Es können aber auch Katalysatorsysteme auf der Basis von Metallocenverbindungen bzw. auf der Basis von polymerisationsaktiven Metallkomplexen eingesetzt werden.

Im speziellen enthalten übliche Ziegler-Natta-Katalysatorsysteme eine titanhaltige Feststoffkomponente a), u.a. Halogenide oder Alkohole des drei- oder vierwertigen Titans, ferner eine halogenhaltige Magnesiumverbindung, anorganische Oxide wie zum Beispiel Kieselgel als Träger sowie Elektronendonatorverbindungen c). Als solche kommen insbesondere Carbonsäurederivate sowie Ketone, Ether, Alkohole oder siliciumorganische Verbindungen in Frage.

Die titanhaltige Feststoffkomponente kann nach an sich bekannten Methoden hergestellt werden. Beispiele dafür sind u.a. in der EP-A 45 975, der EP-A 45 977, der EP-A 86 473, der EP-A 171 200, der GB-A 2 111 066, der US-A 4 857 613 und der US-A 5 288 824

12

beschrieben. Bevorzugt wird das aus der DE-A 195 29 240 bekannte Verfahren angewandt.

Geeignete Aluminiumverbindungen b) sind neben Trialkylaluminium auch solche Verbindungen, bei denen eine Alkylgruppe durch eine Alkoxygruppe oder durch ein Halogenatom, beispielsweise durch Chlor oder Brom, ersetzt ist. Die Alkylgruppen können gleich oder voneinander verschieden sein. Es kommen lineare oder verzweigte Alkylgruppen in Betracht. Bevorzugt werden Trialkylaluminiumverbindungen verwendet, deren Alkylgruppen jeweils 1 bis 8 C-Atome aufweisen, beispielsweise Trimethylaluminium, Triethylaluminium, Tri-iso-butylaluminium, Trioctylaluminium oder Methyldiethylaluminium oder Mischungen daraus.

Neben der Aluminiumverbindung b) verwendet man in der Regel als weiteren Cokatalysator Elektronendonorverbindungen c) wie mono- oder polyfunktionelle Carbonsäuren, Carbonsäureanhydride oder Carbonsäureester, ferner Ketone, Ether, Alkohole, Lactone, sowie phosphor- und siliciumorganische Verbindungen, wobei die Elektronendonorverbindungen c) gleich oder verschieden von den zur Herstellung der titanhaltige Feststoffkomponente a) eingesetzten Elektronendonorverbindungen sein können.

Anstelle von Ziegler-Natta-Katalysatorsysteme können auch Metallocenverbindungen bzw. polymerisationsaktive Metallkomplexe zur Herstellung von Polypropylen verwendet werden.

Unter Metallocenen sollen hier Komplexverbindungen aus Metallen von Nebengruppen des Periodensystems mit organischen Liganden verstanden werden, die zusammen mit metalloceniumionenbildenden Verbindungen wirksame Katalysatorsysteme ergeben. Für einen Einsatz zur Herstellung von Polypropylen liegen die Metallocenkomplexe im Katalysatorsystem in der Regel geträgert vor. Als Träger werden häufig anorganische Oxide eingesetzt, es können aber auch organische Träger in Form von Polymeren, beispielsweise Polyolefine Verwendung finden. Bevorzugt sind die oben beschriebenen anorganischen Oxide, die auch zur Herstellung der titanhaltigen Feststoffkomponente a) verwendet werden.

Üblicherweise eingesetzte Metallocene enthalten als Zentralatome Titan, Zirkonium oder Hafnium, wobei Zirkonium bevorzugt ist. Im allgemeinen ist das Zentralatom über eine π -Bindung an mindestens einer, in der Regel substituierte, Cyclopentadienylgruppe sowie an weitere Substituenten gebunden. Die weiteren Substituenten können Halogene, Wasserstoff oder organische Reste sein, wobei Fluor, Chlor, Brom, oder Jod oder eine C₁-C₁₀-Alkylgruppe bevorzugt sind.

13

Die Cyclopentadienylgruppe kann auch Bestandteil eines entsprechenden heteroaromatischen Systems sein.

- Bevorzugte Metallocene enthalten Zentralatome, die über zwei
 5 gleichartige oder verschiedene π -Bindungen an zwei substituierte Cyclopentadienylgruppen gebunden sind, wobei diejenigen besonders bevorzugt sind, in denen Substituenten der Cyclopentadienylgruppen an beide Cyclopentadienylgruppen gebunden sind. Insbesondere sind Komplexe bevorzugt, deren substituierte oder unsubstituierte
 10 Cyclopentadienylgruppen zusätzlich durch cyclische Gruppen an zwei benachbarten C-Atomen substituiert sind, wobei die cyclischen Gruppen auch in einem heteroaromatischen System integriert sein können.
- 15 Bevorzugte Metallocene sind auch solche, die nur eine substituierte oder unsubstituierte Cyclopentadienylgruppe enthalten, die jedoch mit mindestens einem Rest substituiert ist, der auch an das Zentralatom gebunden ist.
- 20 Geeignete Metallocenverbindungen sind beispielsweise Ethylenbis(indenyl)-zirkoniumdichlorid,
 Ethylenbis(tetrahydroindenyl)-zirkoniumdichlorid,
 Diphenylmethylen-9-fluorenylcyclopentadienylzirkoniumdichlorid,
 Dimethylsilandiylibis(-3-tert.butyl-5-methylcyclopentadienyl)-
 25 zirkoniumdichlorid,
 Dimethylsilandiyil(2-methyl-4-azapentalen)(2-methyl-4(4'-methylphenyl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid,
 Dimethylsilandiyil(2-methyl-4-thiapentalen)(2-ethyl-4(4'-tert.butylphenyl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid,
 30 Ethandiyl(2-ethyl-4-azapentalen)(2-ethyl-4(4'-tert.butylphenyl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid,
 Dimethylsilandiylibis(2-methyl-4-azapentalen)-zirkoniumdichlorid,
 Dimethylsilandiylibis(2-methyl-4-thiapentalen)-zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiylibis(-2-methylindenyl)-zirkoniumdichlorid,
 35 Dimethylsilandiylibis(-2-methylbenzindenyl)-zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiylibis(-2-methyl-4-phenylindenyl)zirkoniumdichlorid,
 Dimethylsilandiylibis(-2-methyl-4-naphthylindenyl)zirkoniumdichlorid,
 40 Dimethylsilandiylibis(-2-methyl-4-isopropylindenyl)zirkoniumdichlorid oder
 Dimethylsilandiylibis(-2-methyl-4,6-disopropylindenyl)zirkoniumdichlorid sowie die entsprechenden Dimethylzirkoniumverbindungen.

14

Die Metallocenverbindungen sind entweder bekannt oder nach an sich bekannten Methoden erhältlich. Zur Katalyse können auch Mischungen derartiger Metallocenverbindungen eingesetzt werden, ferner die in der EP-A 416 815 beschriebenen Metallocenkomplexe.

5

Weiterhin enthalten die Metallocen-Katalysatorsysteme metalloceniumionenbildende Verbindungen. Geeignet sind starke, neutrale Lewissäuren, ionische Verbindungen mit lewissauren Kationen oder ionische Verbindungen mit Brönsted-Säuren als Kation. Beispiele 10 sind hierfür Tris(pentafluorphenyl)boran, Tetrakis(pentafluorophenyl)borat oder Salze des N,N-Dimethylaniliniums. Ebenfalls geeignet als metalloceniumionenbildende Verbindungen sind offenkettige oder cyclische Alumoxanverbindungen. Diese werden üblicherweise durch Umsetzung von Trialkylaluminium mit Wasser 15 hergestellt und liegen in der Regel als Gemische unterschiedlich langer, sowohl linearer als auch cyclischer Kettenmoleküle vor.

Darüber hinaus können die Metallocen-Katalysatorsysteme metallorganische Verbindungen der Metalle der I., II. oder III. Hauptgruppe des Periodensystems enthalten wie n-Butyl-Lithium, n-Butyl-n-octyl-Magnesium oder Tri-iso-butyl-aluminium, Triethylaluminium oder Trimethylaluminium.

Die Herstellung der Polypropylene wird durch Polymerisation in 25 wenigstens einer, häufig auch in zwei oder noch mehr hintereinandergeschalteten Reaktionszonen (Reaktorkaskade), in der Gasphase, in einer Suspension oder in einer flüssigen Phase (Bulkphase) durchgeführt. Es können die üblichen, für die Polymerisation von C₂-C₈-Alk-1-enen verwendeten Reaktoren eingesetzt werden. 30 Geeignete Reaktoren sind u.a. kontinuierlich betriebene Rührkesel, Schleifenreaktoren oder Wirbelbettreaktoren. Die Größe der Reaktoren ist hierbei nicht von wesentlicher Bedeutung. Sie richtet sich nach dem Ausstoß, der in der oder in den einzelnen Reaktionszonen erzielt werden soll.

35

Als Reaktoren werden insbesondere Wirbelbettreaktoren sowie horizontal oder vertikal gerührte Pulverbettreaktoren verwendet. Das Reaktionsbett besteht im allgemeinen aus dem Polymerisat aus C₂-C₈-Alk-1-enen, das im jeweiligen Reaktor polymerisiert wird.

40

Die Polymerisation zur Herstellung der verwendeten Polypropylene wird unter üblichen Reaktionsbedingungen bei Temperaturen von 40 bis 120°C, insbesondere von 50 bis 100°C und Drücken von 10 bis 100 bar, insbesondere von 20 bis 50 bar vorgenommen.

45

15

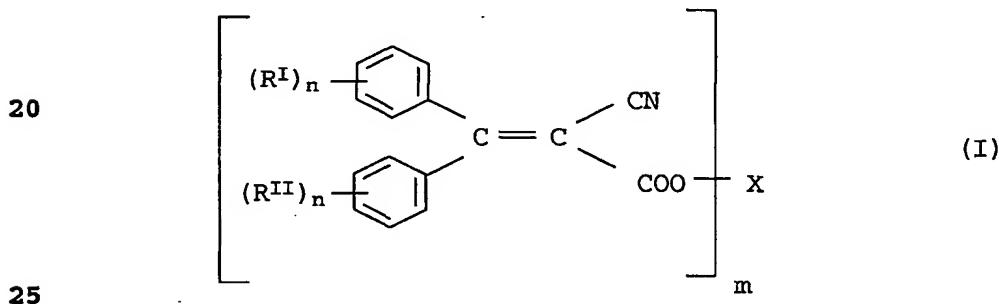
Geeignete Polypropylene weisen in der Regel eine Schmelzflußrate (MFR), nach ISO 1133, von 0,1 bis 200 g/10 min., insbesondere von 0,2 bis 100 g/10 min., bei 230°C und unter einem Gewicht von 2,16 kg, auf.

5

Besonders bevorzugte Polyolefine sind Polyethylen-Homopolymer niedriger Dichte (PE-LD) und Polypropylen-Homopolymer.

Bei dem Verfahren zur Herstellung von Polyolefinen werden
10 erfindungsgemäß die Lichtstabilisatoren ausgewählt aus den ein-
gangs genannten Verbindungen a) bis d). "Verbindungen" soll als
Verbindungsklasse verstanden werden, also als eine Klasse von
Einzelverbindungen.

15 Bei den Verbindungen a) handelt es sich um Cyanoacrylsäureester
der Formel I



mit

30 R¹ und R² Wasserstoff, C₁-C₂₀-Alkyl, C₂-C₁₀-Alkenyl, C₃-C₁₀-Cyclo-
alkenyl, C₁-C₁₂-Alkoxy, Aryl, Heteroaryl, gegebenen-
falls substituiert,

X Ethyl, 2-Ethylhexyl, Pentaerythrityl,
Propan-1,2,3-triyl, Polyalkylenglycolrest,

n ganze Zahl von 0 bis 3,

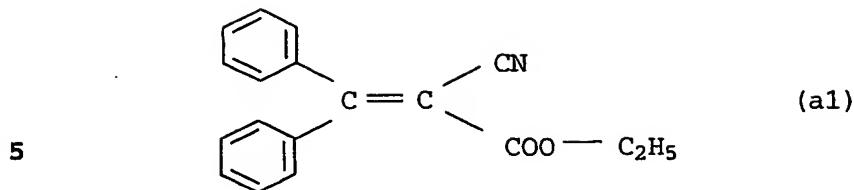
35 m ganze Zahl von 1 bis 4.

Bevorzugt ist n = 0, d.h. die aromatischen Systeme sind unsubsti-
tiert. Bevorzugt ist m = 1 oder 4.

40 Für m = 1 ist X bevorzugt Ethyl oder 2-Ethylhexyl. Aus Formel I
ergibt sich mit n = 0, m = 1 und X = Ethyl die Einzelverbindung
a1):

45

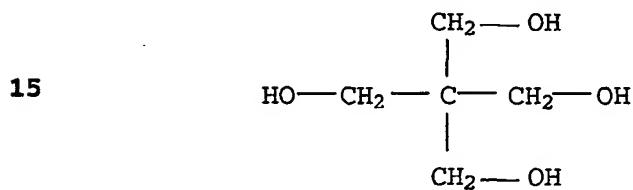
16



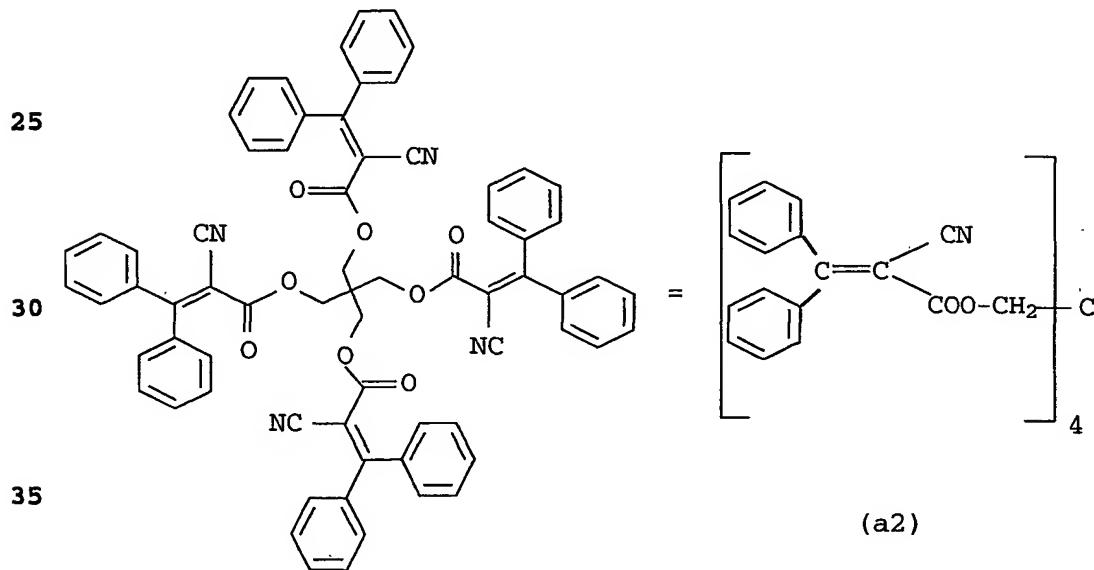
im Handel erhältlich z.B. als Univul® 3035 von BASF.

10

Für m=4 ist X bevorzugt Pentaerythrityl, welches sich von Pentaerythrit



• 20 ableitet. Aus Formel I ergibt sich mit $n = 0$, $m = 4$ und $X = \text{Pentaerythrityl}$ die Einzelverbindung a2):

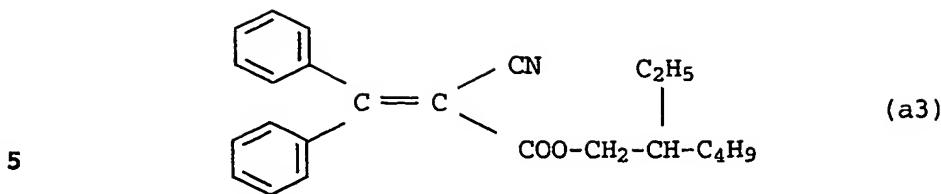


40 im Handel erhältlich z.B. als Uvinul® 3030 von BASF.

Aus Formel I ergibt sich mit $n = 0$, $m = 1$ und $X = 2\text{-Ethylhexyl}$ die Einzelverbindung a3):

45

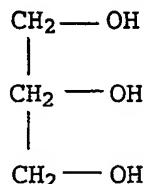
17



im Handel erhältlich z.B. als Univul® 3039 von BASF.

10 Für m=3 ist X bevorzugt Propan-1,2,3-triyl, welches sich vom Glycerin

15

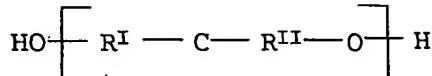


ableitet.

20

Bevorzugte Polyalkenglykolreste X leiten sich von der Formel

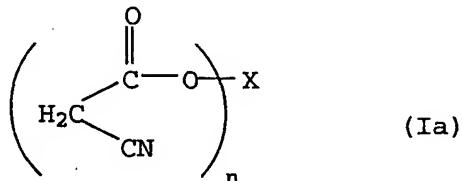
25



ab, wobei R^I und R^{II} die bereits definierte Bedeutung haben.

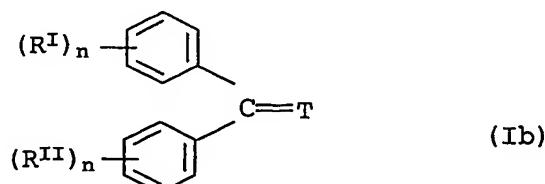
Die 2-Cyanoacrylsäureester a) der Formel I sind vorzugsweise
30 durch Umsetzung von Cyanessigsäureestern der allgemeinen
Formel Ia

35



40 mit n mol einer Verbindung (Ib)

45

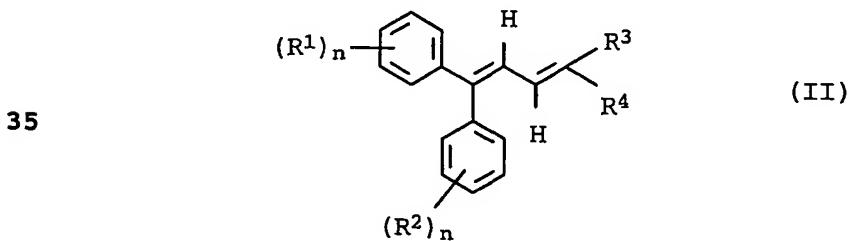


mit T = O oder NH unter den Bedingungen der Knoevenagel-Kondensation erhältlich. Die Umsetzung kann z.B. in aromatischen Lösungsmitteln wie Toluol oder Xylol durchgeführt werden (s. z.B. Organikum, 19. Auflage, Verlag Barth Leipzig 1993, S. 476). Bevorzugt werden jedoch polare organische Lösungsmittel wie Dimethylformamid, Dimethylacetamid, N-Methylpyrrolidon, Trialkylorthoformiat oder Alkohole wie n-Propanol, n-Butanol, Ethylenglykol, Diethylen glykol, Ethylen glykolmonomethylether, Cyclohexanol oder ähnliche Verbindungen verwendet. Bilden die verwen deten Ausgangsverbindungen bereits eine flüssige Mischung, kann auf ein zusätzliches Lösungsmittel verzichtet werden. Die Reaktionstemperaturen liegen bevorzugt zwischen 20 und 180°C, besonders bevorzugt zwischen 40 und 150°C. Der Druck ist bevorzugt normaler Atmosphärendruck. In Abhängigkeit von der Reaktivität der eingesetzten Verbindung Ib ist die Verwendung eines Katalysators bzw. eines Katalysatorgemisches vorteilhaft. Als Katalysatoren eignen sich z.B. Ammoniumacetat, Piperidin und β Alanin und deren Acetate.

Als Katalysatoren für die Umsetzung können bei sehr langen Reaktionszeiten zusätzlich Lewis-Säuren wie AlCl₃, ZrCl₄, TiCl₄ oder vor allem ZnCl₂ in den hierfür üblichen Mengen verwendet werden.

Die Cyanessigester Ia können beispielsweise durch Umsetzung von Cyanessigsäure oder deren Estern mit den entsprechenden Polyolen X(OH)_n in Gegenwart eines Katalysators wie Borsäure, p-Toluolsulfinsäure, Na₂CO₃ oder K₂CO₃ oder Tetrabutylorthotitanat vorzugsweise in Toluol oder Xylol hergestellt werden.

Bei den Verbindungen b) handelt es sich um 4,4-Diarylbutadiene der Formel II



in der das Diensystem in der Z,Z; Z,E; E,Z oder E,E Konfiguration oder einer Mischung davon vorliegt und in der die Variablen unabhängig voneinander folgende Bedeutung haben:

R¹ und R² Wasserstoff, C₁-C₂₀-Alkyl, C₂-C₁₀-Alkenyl, C₃-C₁₀-Cycloalkyl, C₃-C₁₀-Cycloalkenyl, C₁-C₁₂-Alkoxy, C₁-C₂₀-Alkoxy carbonyl, C₁-C₁₂-Alkylamino, C₁-C₁₂-Dialkylamino, Aryl, Heteroaryl, gegebenenfalls substituiert,

19

wasserlöslich machende Substituenten, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Carboxylat-, Sulfonat- oder Ammoniumresten;

5 R³ Wasserstoff, COOR⁵, COR⁵, CONR⁵R⁶, CN, O=S(-R⁵)=O,
O=S(-OR⁵)=O, R⁷O-P(-OR⁸)=O,
C₁-C₂₀-Alkyl, C₂-C₁₀-Alkenyl, C₃-C₁₀-Cycloalkyl,
C₇-C₁₀-Bicycloalkyl, C₃-C₁₀-Cycloalkenyl, C₇-C₁₀-Bicycloalkenyl, Aryl, Heteroaryl, gegebenenfalls substituiert;

10 R⁴ COOR⁶, COR⁶, CONR⁵R⁶, CN, O=S(-R⁶)=O, O=S(-OR⁶)=O,
R⁷O-P(-OR⁸)=O
C₁-C₂₀-Alkyl, C₂-C₁₀-Alkenyl, C₃-C₁₀-Cycloalkyl,
C₇-C₁₀-Bicycloalkyl, C₃-C₁₀-Cycloalkenyl, C₇-C₁₀-Bicycloalkenyl, Aryl, Heteroaryl, gegebenenfalls substituiert;

15 R⁵ bis R⁸ Wasserstoff, C₁-C₂₀-Alkyl, C₂-C₁₀-Alkenyl, C₃-C₁₀-Cycloalkyl, C₇-C₁₀-Bicycloalkyl, C₃-C₁₀-Cycloalkenyl, C₇-C₁₀-Bicycloalkenyl, Aryl, Heteroaryl, gegebenenfalls substituiert;

20 n 1 bis 3,

wobei die Variablen R³ bis R⁸ untereinander, jeweils zusammen mit den Kohlenstoffatomen, an die sie gebunden sind, gemeinsam einen 5- oder 6-Ring bilden können, der gegebenenfalls weiter anelliert sein kann,

25 Bevorzugt sind solche Verbindungen der Formel II, in der R¹ und R² unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₁₂-Alkyl,

30 C₁-C₈-Alkoxy, C₁-C₁₂-Alkylamino, C₁-C₁₂-Dialkylamino, wasserlöslich machende Substituenten, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Carboxylat-, Sulfonat- oder Ammoniumresten;

35 R³ Wasserstoff, COOR⁵, COR⁵, CONR⁵R⁶, CN, C₁-C₁₂-Alkyl, C₃-C₆-Cycloalkyl, C₇-C₁₀-Bicycloalkyl, Phenyl, Naphthyl, Thienyl, gegebenenfalls substituiert;

40 R⁴ COOR⁶, COR⁶, CONR⁵R⁶, CN, C₁-C₁₂-Alkyl, C₃-C₁₀-Cycloalkyl, C₇-C₁₀-Bicycloalkyl, Phenyl, Naphthyl, Thienyl, gegebenenfalls substituiert;

45

20

R⁵ und R⁶ unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₁₂-Alkyl,
C₃-C₆-Cycloalkyl, C₇-C₁₀-Bicycloalkyl,
Phenyl, Naphthyl, gegebenenfalls substituiert,

5 n 1 bis 3

bedeutet.

Als C₁-C₁₂-Alkylreste seien für R¹ bis R⁶ besonders bevorzugt
10 Methyl, Ethyl, n-Propyl, 1-Methylethyl, n-Butyl, 1-Methylpropyl,
2-Methylpropyl, 1,1-Dimethylethyl, n-Pentyl, 1-Methylbutyl,
2-Methylbutyl, 3-Methylbutyl, 2,2-Dimethylpropyl, 2-Ethylhexyl
genannt. Als Cycloalkylreste seien für R³ bis R⁶ besonders bevor-
zugt verzweigtes oder unverzweigtes Cyclopentyl und Cyclohexyl
15 genannt.

Als Mono- oder Dialkylaminoreste kommen für R¹ und R² besonders
bevorzugt Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, n-Butyl-, 2-Methylpropyl-,
1,1-Dimethylpropyl-, 2-Ethylhexylamino in Betracht. Als Bicyclo-
20 alkylreste seien für R³ bis R⁶ besonders bevorzugt Campherderivate
genannt.

Die Substituenten R¹ und R² können jeweils in ortho, meta und/oder
para Position am Aromaten gebunden sein. Im Falle von disubsti-
25 tuerten Aromaten (n = 2) können R¹ und R² in ortho/para oder
meta/para Position vorliegen. Bevorzugt sind Verbindungen der
Formel II mit n = 1, in denen R¹ gleich R² ist und beide Reste in
der para-Position vorliegen.

30 Besonders bevorzugt sind weiterhin Verbindungen der Formel II, in
der R³ oder R⁴ nicht H, CN, C₁-C₂₀-Alkyl, C₂-C₁₀-Alkenyl, Aryl, He-
teroaryl, gegebenenfalls substituiert, sein darf, wenn R⁴ bzw. R³
COOR⁵ oder COOR⁶ bedeutet.

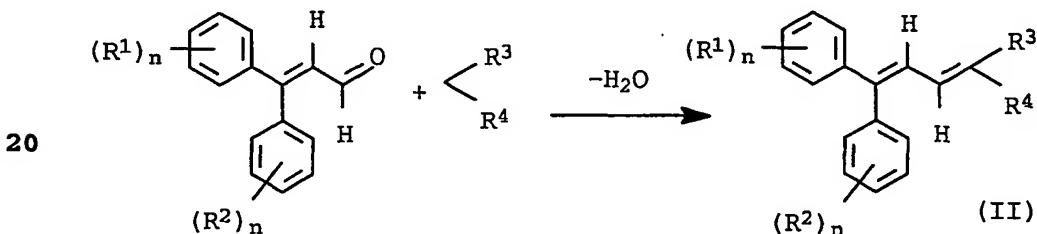
35 Ganz besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel II und
n = 1 mit folgenden Substituenten:

R ¹	R ²	Position	R ³	R ⁴
H	H	-	COOR ⁵	COOR ⁶
C ₁ -C ₈ -Alkoxy	C ₁ -C ₈ -Alkoxy	para	COOR ⁵	COOR ⁶
C ₁ -C ₈ -Alkoxy	C ₁ -C ₈ -Alkoxy	ortho	COOR ⁵	COOR ⁶
C ₁ -C ₈ -Alkoxy	C ₁ -C ₈ -Alkoxy	meta	COOR ⁵	COOR ⁶
C ₁ -C ₁₂ -Alkyl	C ₁ -C ₁₂ -Alkyl	para	COOR ⁵	COOR ⁶
C ₁ -C ₁₂ -Alkyl	C ₁ -C ₁₂ -Alkyl	ortho	COOR ⁵	COOR ⁶
C ₁ -C ₁₂ -Alkyl	C ₁ -C ₁₂ -Alkyl	meta	COOR ⁵	COOR ⁶

21

R ¹	R ²	Position	R ³	R ⁴
Carboxylat	Carboxylat	para	COOR ⁵	COOR ⁶
	Carboxylat	ortho	COOR ⁵	COOR ⁶
	Carboxylat	meta	COOR ⁵	COOR ⁶
Sulfonat	Sulfonat	para	COOR ⁵	COOR ⁶
	Sulfonat	ortho	COOR ⁵	COOR ⁶
	Sulfonat	meta	COOR ⁵	COOR ⁶
Ammonium	Ammonium	para	COOR ⁵	COOR ⁶
	Ammonium	ortho	COOR ⁵	COOR ⁶
	Ammonium	meta	COOR ⁵	COOR ⁶

Die Verbindungen b) kann man nach der Gleichung
15



25

durch Kondensation herstellen, wobei R¹ bis R⁴ die bereits genannte Bedeutung haben.

30 Die oben genannte Kondensation kann sowohl basen- als auch säure-katalysiert erfolgen. Geeignete Katalysatoren sind:

- tertiäre Amine, wie z.B. Pyridin, Morpholin, Triethylamin, Triethanolamin;
- sekundäre Amine, wie z.B. Piperidin, Dimethylamin, Diethylamin;
- 35 NH₃, NaNH₂, KNH₂, NH₄OAc;
- basisches Aluminiumoxid, basischer Ionenaustauscher;
- Na₂CO₃, K₂CO₃;
- saure Katalysatoren, wie z.B. Eisessig, Ameisensäure, Propionsäure;
- 40 HCl, H₂SO₄, HNO₃;
- saurer Ionenaustauscher.

Die Menge der Katalysatoren beträgt im allgemeinen 0.1 bis 50 mol-%, bevorzugt 0.5 bis 20 mol-%, der Menge des eingesetzten
45 Aldehyds. Vorzugsweise arbeitet man bei Temperaturen von 20 bis 150°C, besonders 30 bis 100°C, besonders bevorzugt 40 bis 80°C. Besondere Bedingungen bezüglich des Druckes sind nicht erforder-

lich; im allgemeinen nimmt man die Umsetzung bei Atmosphärendruck vor. Als Lösungsmittel können Alkohole, wie z.B. Methanol, Ethanol oder Isopropanol; Aromaten, wie z.B. Toluol oder Xylool; Kohlenwasserstoffe, beispielsweise Heptan oder Hexan; chlorierte Kohlenwasserstoffe, wie z.B. Chloroform oder Dichlormethan; Methylol, Tetrahydrofuran eingesetzt werden. Die Reaktion kann aber auch ohne Lösungsmittel durchgeführt werden.

Es ist auch möglich, ausgehend von Methyl- oder Ethylestern, langerkettige Ester durch Umesterungsreaktionen in Gegenwart eines basischen Katalysators herzustellen. Für die Umesterung geeignete Katalysatoren sind:

basische Alkali- und Erdalkalisalze, bevorzugt solche, die weder in den Edukten noch in den Produkten löslich sind und sich nach Reaktionsende leicht abtrennen lassen, besonders bevorzugt: Natrium-, Kalium- oder Calciumcarbonat oder Natriumhydrogencarbonat;

Erdalkalioxide, bevorzugt Calcium- oder Magnesiumoxid und basische Zeolithe.

Die Menge der Katalysatoren beträgt im allgemeinen 1 bis 80 mol-%, bevorzugt 5 bis 50 mol-%, der Menge des eingesetzten Esters. Die Menge an eingesetzten Alkohol muß mindestens äquimolar sein zur eingesetzten Menge an Ausgangsester. Bevorzugt werden Mengen von 200 bis 500 mol-% des Alkohols verwendet. Die Entfernung des gebildeten Methanols oder Ethanols erfolgt destillativ. Vorzugsweise arbeitet man bei Temperaturen von 50 bis 250°C, besonders 60 bis 150°C. Besondere Bedingungen bezüglich des Druckes sind nicht erforderlich; im allgemeinen nimmt man die Umsetzung bei Atmosphärendruck vor. Als Lösungsmittel können intere, höher siedende Verbindungen wie Xybole, aber auch Toluol oder Gemische der eingesetzten Alkohole mit flüssigen, kurzkettigen Alkanen wie Hexan und Heptan, eingesetzt werden. Bevorzugt arbeitet man lösungsmittelfrei in dem eingesetzten Alkohol. Die Umesterung kann sowohl diskontinuierlich als auch kontinuierlich durchgeführt werden. Bei der kontinuierlichen Fahrweise leitet man die Reaktionspartner vorzugsweise über ein Festbett aus einer unlöslichen Base.

40

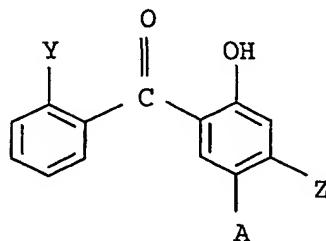
Für den Fall, daß $R^3 \neq R^4$, können die Verbindungen der Formel I prinzipiell in ihren verschiedenen geometrischen Isomeren, d. h. mit einem Z,Z; Z,E; E,Z und/oder E,E-konfigurierten Diensystem, vorliegen. Bevorzugt als Lichtschutzmittel sind die all-E- und/oder all-Z-Isomeren, ganz besonders bevorzugt sind die all-E-Isomeren. Ist $R^3 = R^4$, so kann die C=C-Doppelbindung zwischen C-3 und

23

C-4 (in Nachbarstellung zum Diarylsystem) in der E- und/oder Z-Konfiguration, bevorzugt in der Z-Konfiguration vorliegen.

Bei den Verbindungen c) handelt es sich um Benzophenone der Formel III

10



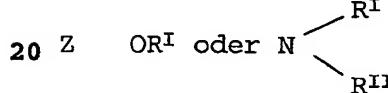
(III)

15

mit

Y Wasserstoff, COOR^I oder OH,

20

A Wasserstoff oder SO₃H,wobei R^I und R^{II} die bei a) angegebene Bedeutung haben.

25

Bevorzugt ist Y = Wasserstoff, oder A = Wasserstoff, oder Y und A beide gleich Wasserstoff.

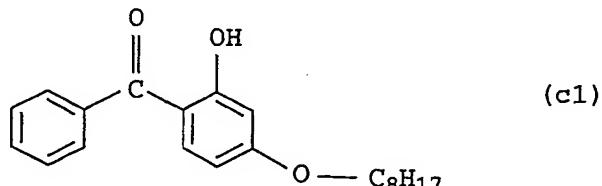
30

Bevorzugt ist R^I = C₁-C₂₀-Alkyl, oder R^{II} = C₁-C₂₀-Alkyl, oder R^I und R^{II} beide gleich C₁-C₂₀-Alkyl.

35

Z = OR^I ist besonders bevorzugt. Für Z = OR^I ist R^I besonders bevorzugt C₆-C₁₀-Alkyl und ganz besonders bevorzugt Octyl. Aus Formel I ergibt sich mit Y = H, A = H, Z = OR^I und R^I = Octyl die Einzelverbindung c1):

40



(c1)

im Handel erhältlich z.B. als Uvinul® 3008 von BASF.

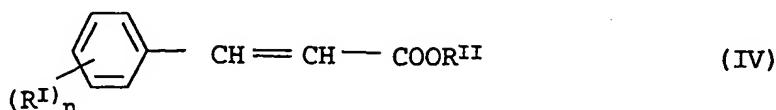
45

Die Herstellung der Verbindungen c) erfolgt z.B. wie beschrieben in der DE-A 214 25 93.

24

Bei den Verbindungen d) handelt es sich um Zimtsäureester der Formel IV

5



10 wobei R¹, R² und n die bei a) angegebene Bedeutung haben.

Bevorzugt ist n = 1 und R¹ = C₁-C₁₂-Alkoxy. Ebenso bevorzugt ist R² = C₁-C₂₀-Alkyl.

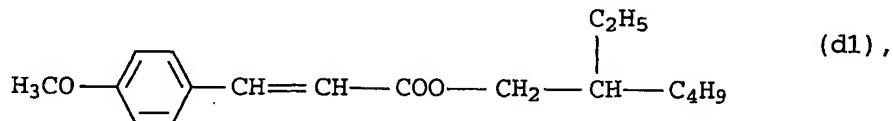
15 Besonders bevorzugt ist n = 1 und R¹ = C₁-C₃-Alkoxy, insbesondere ist R¹ = OCH₃.

Besonders bevorzugt ist R² = C₆-C₁₀-Alkyl, insbesondere C₈-Alkyl, ganz besonders bevorzugt 2-Ethylhexyl.

20

Aus Formel IV ergibt sich mit n = 1, R¹ = OCH₃ und R² = 2-Ethylhexyl die Einzelverbindung d1):

25

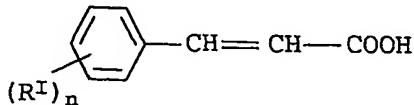


im Handel erhältlich z.B. als Uvinul® 3088 von BASF.

30

Die Herstellung der Verbindungen d) erfolgt in üblicher Weise durch Veresterung der entsprechenden Zimtsäure

35

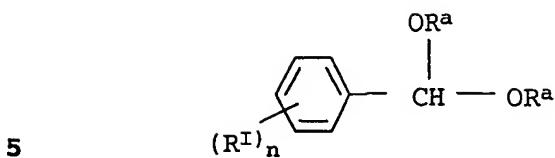


mit dem entsprechenden Alkohol R²-OH, in der Regel unter Säurekatalyse und Entfernen des abgespaltenen Reaktionswassers.

40

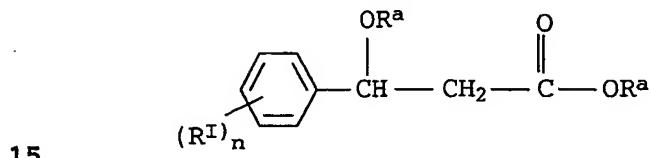
Ebenso kann man die Verbindungen d) nach dem in der EP-A 490 198 beschriebenen Verfahren herstellen: in einer ersten Reaktionsstufe setzt man ein Dialkylketal eines aromatischen Aldehyds der Formel

45



mit Keten der Formel $\text{CH}_2=\text{C}=\text{O}$ in Gegenwart einer Lewis- oder Protonen-Säure als Katalysator zu einem 3-Arylpropionsäure-Derivat der Formel

10



15

um. Dieses Zwischenprodukt setzt man in einer zweiten Reaktionsstufe in Gegenwart von Säure oder Base und dem entsprechenden Alkohol $\text{R}^{\text{II}}-\text{OH}$ unter Abspaltung des Alkohols $\text{R}^{\text{a}}-\text{OH}$ zur Verbindung d) der Formel (IV) um.

20

Die genannten Einzelverbindungen a1), a2), a3), c1) und d1) sind besonders bevorzugt.

Es versteht sich, daß aus jeder der Verbindungsklassen a) bis d) 25 mehr als eine Einzelverbindung ausgewählt werden kann, und daß man auch Lichtstabilisatoren aus zwei oder mehr der Verbindungsklassen a) bis d) gemeinsam verwenden kann. Es können demnach auch Mischungen verschiedener Lichtstabilisatoren eingesetzt werden.

30

Bevorzugt fügt man dem Polyolefin die Lichtstabilisatoren in einer Menge von 0,005 bis 10, insbesondere 0,01 bis 5, und besonders bevorzugt 0,05 bis 2 Gew.-% hinzu. Ganz besonders bevorzugt beträgt die Menge 0,1 bis 1 Gew.-%. Diese Mengenangaben beziehen 35 sich auf das stabilisierte Polyolefin (Polyolefin + Summe aller Lichtstabilisatoren a) bis d)). Wird mehr als ein Lichtstabilisator verwendet, so beziehen sich die Mengenangaben auf die Summe aller Lichtstabilisatoren.

40 Zusätzlich zu den Lichtstabilisatoren aus den Verbindungsklassen a) bis d) kann man dem Polyolefin weitere Stabilisatoren zufügen, ausgewählt aus den Gruppen a') bis x'):

- a') alkylierte Monophenole,
- 45 b') Alkylthiomethylphenole,
- c') Hydrochinone und alkylierte Hydrochinone,
- d') Tocopherole,

26

- e') hydroxylierte Diphenylthioether,
- f') Alkylidenbisphenole,
- g') O-, N- und S-Benzylverbindungen,
- h') aromatische Hydroxybenzylverbindungen,
- 5 i') Triazinverbindungen,
- j') Benzylphosphonate,
- k') Acylaminophenole,
- l') Ester der β -(3,5-Di-tert.-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionsäure, β -(5-Tert.-butyl-4-hydroxy-3-methylphenyl)-propionsäure,
- 10 m') Amide der β -(3,5-Di-tert.-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionsäure und 3,5-Di-tert.-butyl-4-hydroxyphenyl-essigsäure,
- n') Ascorbinsäure und deren Derivate,
- 15 o') Antioxidantien auf Basis von Aminverbindungen,
- p') Phosphite und Phosphonite,
- q') 2-(2'-Hydroxyphenyl)-benzotriazole,
- r') schwefelhaltige Peroxidfänger bzw. schwefelhaltige Antioxidantien
- 20 s') 2-Hydroxybenzophenone,
- t') Ester der unsubstituierten und substituierten Benzoesäure,
- u') Acrylate,
- v') sterisch gehinderte Amine,
- w') Oxamide und
- 25 x') 2-(2-Hydroxyphenyl)-1,3,5-triazine.

Zur Gruppe a') der alkylierten Monophenole zählen beispielsweise 2,6-Di-tert-butyl-4-methylphenol, 2-Tert-butyl-4,6-dimethylphenol, 2,6-Di-tert-butyl-4-ethylphenol, 2,6-Di-tert-butyl-4-n-

30 butylphenol, 2,6-Di-tert-butyl-4-isobutylphenol, 2,6-Dicyclo-pentyl-4-methylphenol, 2-(α -Methylcyclohexyl)-4,6-dimethylphenol, 2,6-Dioctadecyl-4-methylphenol, 2,4,6-Tricyclohexylphenol, 2,6-Di-tert-butyl-4-methoxymethylphenol, Nonylphenole, welche eine lineare oder verzweigte Seitenkette besitzen, beispielsweise

35 2,6-Di-nonyl-4-methylphenol, 2,4-Dimethyl-6-(1'-methylundec-1'-yl)-phenol, 2,4-Dimethyl-6-(1'-methylheptadec-1'-yl)phenol, 2,4-Dimethyl-6-(1'-methyltridec-1'-yl)phenol und Mischungen dieser Verbindungen.

- 40 Zur Gruppe b') der Alkylthiomethylphenole zählen beispielsweise 2,4-Dioctylthiomethyl-6-tert-butylphenol, 2,4-Dioctylthiomethyl-6-methylphenol, 2,4-Dioctylthiomethyl-6-ethylphenol und 2,6-Di-dodecylthiomethyl-4-nonylphenol.
- 45 Zur Gruppe c') der Hydrochinone und alkylierten Hydrochinone zählen beispielsweise 2,6-Di-tert-butyl-4-methoxyphenol, 2,5-Di-tert-butylhydrochinon, 2,5-Di-tert-amylhydrochinon, 2,6-Diphenyl-

4-octadecyloxyphenol, 2,6-Di-tert-butylhydrochinon, 2,5-Di-tert-butyl-4-hydroxyanisol, 3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxyanisol, 3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxyphenylstearat und Bis-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)adipat.

5

Zur Gruppe d') der Tocopherole zählen beispielsweise α -Tocopherol, β -Tocopherol, γ -Tocopherol, δ -Tocopherol und Mischungen dieser Verbindungen, sowie Tocopherolderivate, wie beispielsweise Tocopherylacetat, -succinat, -nicotinat und -polyoxyethylensuccinate ("Tocoferolsolan").

Zur Gruppe e') der hydroxylierten Diphenylthioether zählen beispielsweise 2,2'-Thiobis(6-tert-butyl-4-methylphenol), 2,2'-Thiobis(4-octylphenol), 4,4'-Thiobis(6-tert-butyl-3-methylphenol), 4,4'-Thiobis(6-tert-butyl-2-methylphenol), 4,4'-Thiobis-(3,6-di-sec-amylphenol) und 4,4'-Bis-(2,6-dimethyl-4-hydroxyphenyl)disulfid.

Zur Gruppe f') der Alkylidensphenole zählen beispielsweise 2,2'-Methylenbis(6-tert-butyl-4-methylphenol), 2,2'-Methylenbis(6-tert-butyl-4-ethylphenol), 2,2'-Methylenbis[4-methyl-6-(α -methylcyclohexyl)phenol], 2,2'-Methylenbis(4-methyl-6-cyclohexylphenol), 2,2'-Methylenbis(6-nonyl-4-methylphenol), 2,2'-Methylenbis(4,6-di-tert-butylphenol), 2,2-Ethylidenbis(4,6-di-tert-butylphenol), 2,2'Ethylidenbis(6-tert-butyl-4-isobutylphenol), 2,2'-Methylenbis[6-(α -methylbenzyl)-4-nonylphenol], 2,2'-Methylenbis[6-(α , α -dimethylbenzyl)-4-nonylphenol], 4,4'-Methylenbis(2,6-di-tert-butylphenol), 4,4'-Methylenbis(6-tert-butyl-2-methylphenol), 1,1-Bis(5-tert-butyl-4-hydroxy-2-methylphenyl)butan, 2,6-Bis(3-tert-butyl-5-methyl-2-hydroxybenzyl)-4-methylphenol, 1,1,3-Tris(5-tert-butyl-4-hydroxy-2-methylphenyl)butan, 1,1-Bis(5-tert-butyl-4-hydroxy-2-methylphenyl)-3-n-dodecylmercaptobutan, Ethylenglycolbis[3,3-bis(3'-tert-butyl-4'-hydroxyphenyl)butyrate], Bis(3-tert-butyl-4-hydroxy-5-methyl-phenyl)dicyclopentadien, Bis[2-(3'-tert-butyl-2'-hydroxy-5'-methylbenzyl)-6-tert-butyl-4-methylphenyl]-terephthalat, 1,1-Bis-(3,5-dimethyl-2-hydroxyphenyl)butan, 2,2-Bis-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propan, 2,2-Bis-(5-tert-butyl-4-hydroxy-2-methylphenyl)-4-n-dodecylmercaptobutan und 1,1,5,5-Tetrakis-(5-tert-butyl-4-hydroxy-2-methylphenyl)pentan.

Zur Gruppe g') der O-, N- und S-Benzylverbindungen zählen beispielsweise 3,5,3',5'-Tetra-tert-butyl-4,4'-dihydroxydibenzyl-ether, Octadecyl-4-hydroxy-3,5-dimethylbenzylmercaptoacetat, 45 Tridecyl-4-hydroxy-3,5-di-tert-butylbenzylmercaptoacetat, Tris(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)-amin, Bis(4-tert-butyl-3-hydroxy-2,6-dimethylbenzyl)dithioterephthalat,

Bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)sulfid und Isooctyl-3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzylmercaptoacetat.

Zur Gruppe h') der aromatischen Hydroxybenzylverbindungen zählen 5 beispielsweise 1,3,5-Tris-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)-2,4,6-trimethylbenzol, 1,4-Bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)-2,3,5,6-tetramethylbenzol und 2,4,6-Tris(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)phenol.

- 10 Zur Gruppe i') der Triazinverbindungen zählen beispielsweise 2,4-Bis(octylmercapto)-6-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyanilino)-1,3,5-triazin, 2-Octylmercapto-4,6-bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyanilino)-1,3,5-triazin, 2-Octylmercapto-4,6-bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenoxy)-1,3,5-triazin, 2,4,6-Tris(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenoxy)-1,2,3-triazin, 1,3,5-Tris(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)isocyanurat, 1,3,5-Tris(4-tert-butyl-3-hydroxy-2,6-dimethylbenzyl)isocyanurat, 2,4,6-Tris(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenylethyl)-1,3,5-triazin, 1,3,5-Tris-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenylpropionyl)-hexahydro-1,3,5-triazin, 1,3,5-Tris(3,5-dicyclohexyl-4-hydroxybenzyl)isocyanurat und 1,3,5-Tris(2-hydroxyethyl)isocyanurat.

Zur Gruppe j') der Benzylphosphonate zählen beispielsweise Dimethyl-2,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzylphosphonat, Diethyl-25 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzylphosphonat, Dioctadecyl-3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzylphosphonat und Dioctadecyl-5-tert-butyl-4-hydroxy-3-methylbenzylphosphonat.

- 30 Zur Gruppe k') der Acylaminophenole zählen beispielsweise 4-Hydroxylauroylanilid, 4-Hydroxystearoylanilid und Octyl-N-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)carbamat.

Den Estern der in Gruppe l') genannten Propion- und Essigsäure-derivate liegen ein- oder mehrwertige Alkohole zugrunde wie 35 beispielsweise Methanol, Ethanol, n-Octanol, i-Octanol, Octadecanol, 1,6-Hexandiol, 1,9-Nonandiol, Ethylenglycol, 1,2-Propanediol, Neopentylglycol, Thiodiethylenglycol, Diethylenglycol, Triethylenglycol, Pentaerythrit, Tris(hydroxyethyl)isocyanurat, N,N'-Bis(hydroxyethyl)oxamid, 3-Thiaundecanol, 3-Thiapentadecanol, Trimethylhexandiol, Trimethylolpropan und 4-Hydroxymethyl-1-phospho-2,6,7-trioxabicyclo[2.2.2]-octan.

Den Amiden des in Gruppe m') genannten Propionsäurederivats liegen Aminderivate zugrunde wie beispielsweise N,N'-Bis(3,5-di-45 tert-butyl-4-hydroxyphenylpropionyl)hexamethylendiamin, N,N'-

Bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenylpropionyl)trimethylendiamin und N,N'-Bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenylpropionyl)hydrazin.

Zur Gruppe n') zählen neben Ascorbinsäure (Vitamin C) auch
5 Ascorbinsäurederivate wie beispielsweise Ascorbylpalmitat, -laurat und -stearat sowie Ascorbysulfat und -phosphat.

Zur Gruppe o') der Antioxidantien auf Basis von Aminverbindungen zählen beispielsweise N,N'-Di-isopropyl-p-phenylendiamin,
10 N,N'-Di-sec-butyl-p-phenylendiamin, N,N'-Bis(1,4-dimethylpentyl)-p-phenylendiamin, N,N'-Bis(1-ethyl-3-methylpentyl)-p-phenylen-diamin, N,N'-Bis(1-methylheptyl)-p-phenylendiamin, N,N'-Dicyclohexyl-p-phenylendiamin, N,N'-Diphenyl-p-phenylendiamin, N,N'-Bis-(2-naphthyl)-p-phenylendiamin, N-Isopropyl-N'-phenyl-p-phenylen-diamin, N-(1,3-Dimethylbutyl)-N'-phenyl-p-phenylendiamin, N-(1-Methylheptyl)-N'-phenyl-p-phenylendiamin, N-Cyclohexyl-N'-phenyl-p-phenylendiamin, 4-(p-Toluolsulfamoyl)-diphenylamin, N,N'-Dimethyl-N,N'-di-sec-butyl-p-phenylendiamin, Diphenylamin, N-Allyldiphenylamin, 4-Isopropoxydiphenylamin, N-Phenyl-1-naphthylamin, N-(4-Tert-octylphenyl)-1-naphthylamin, N-Phenyl-2-naphthylamin, octylsubstituiertes Diphenylamin, wie beispielsweise p,p'-Di-tert-octyldiphenylamin, 4-n-Butylaminophenol, 4-Butyrylaminophenol, 4-Nonanoylaminophenol, 4-Dodecanoylaminophenol, 4-Octadecanoylaminophenol, Bis[4-methoxyphenyl]amin,
25 2,6-Di-tert-butyl-4-dimethylaminomethylphenol, 2,4-Diaminodi-phenylmethan, 4,4'-Diaminodiphenylmethan, N,N,N',N'-Tetramethyl-4,4'-diaminodiphenylmethan, 1,2-Bis[(2-methylphenyl)amino]ethan, 1,2-Bis(phenylamino)propan, (o-Tolyl)biguanid, Bis[4-(1',3'-dimethylbutyl)phenyl]amin, tert-octyl substituiertes N-Phenyl-1-naphthylamin, eine Mischung von mono- und dialkyliertem Tert-butyl/Tert-octyldiphenylamin, eine Mischung von mono- und dialkyliertem Nonyldiphenylamin, eine Mischung von mono- und dialkyliertem Dodecyldiphenylamin, eine Mischung von mono- und dialkyliertem Isopropyl/Isohexyldiphenylamin, eine Mischung von mono- und dialkyliertem Tert-butyldiphenylamin, 2,3-Dihydro-3,3-dimethyl-4H-1,4-benzothiazin, Phenothiazin, eine Mischung von mono- und dialkyliertem Tert-butyl/Tert-octylphenothiazin, eine Mischung von mono- und dialkyliertem Tert-octylphenothiazin, N-Allylphenothiazin, N,N,N',N'-Tetraphenyl-1,4-diaminobut-2-en,
30 **35** N,N-Bis(2,2,6,6-tetramethyl-piperidin-4-yl)-hexamethylendiamin, Bis(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)sebacat, 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-4-on und 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-4-ol.

Zur Gruppe p') der Phosphite und Phosphonite zählen beispielsweise Triphenylphosphit, Diphenylalkylphosphit, Phenylalkylphosphit, Tris(nonylphenyl)phosphit, Trilaurylphosphit, Trioctadecylphosphit, Distearylpentaerythritoldiphosphit, Tris(2,4-di-

- tert-butylphenyl)phosphit, Diisodecylpentaerythritoldiphosphit,
 Bis(2,4-di-tert-butylphenyl)pentaerythritoldiphosphit,
 Bis(2,6-di-tert-butyl-4-methylphenyl)-pentaerythritoldiphosphit,
 Diisodecyloxy pentaerythritoldiphosphit, Bis(2,4-di-tert-
5 butyl-6-methylphenyl)-pentaerythritoldiphosphit, Bis(2,4,6-tris-(tert-butylphenyl))-pentaerythritoldiphosphit, Tristearylsorbitoltriposphit, Tetrakis(2,4-di-tert-butylphenyl)-4,4'-biphenylenediphosphonit, 6-Isooctyloxy-2,4,8,10-tetra-tert-butyl-12H-dibenz-[d,g]-1,3,2-dioxaphosphocin, 6-Fluoro-2,4,8,10-tetra-tert-
10 butyl-12-methyl-dibenz[d,g]-1,3,2-dioxaphosphocin, Bis(2,4-di-tert-butyl-6-methylphenyl)methylphosphit und Bis(2,4-di-tert-butyl-6-methylphenyl)-ethylphosphit.
- 15** Zur Gruppe q') der 2-(2'-Hydroxyphenyl)-benzotriazole zählen beispielsweise 2-(2'-Hydroxy-5'-methylphenyl)-benzotriazol, 2-(3',5'-Di-tert-butyl-2'-hydroxyphenyl)benzotriazol, 2-(5'-Tert-butyl-2'-hydroxyphenyl)benzotriazol, 2-(2'-Hydroxy-5'-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)phenyl)benzotriazol, 2-(3',5'-Di-tert-butyl-2'-hydroxyphenyl)-5-chloro-benzotriazol, 2-(3'-Tert-butyl-2'-hydroxy-5'-methylphenyl)-5-chloro-benzotriazol, 2-(3'-Sec-butyl-5'-tert-butyl-2'-hydroxyphenyl)-benzotriazol, 2-(2'-Hydroxy-4'-octyloxyphenyl)-benzotriazol, 2-(3',5'-Di-tert-amyl-2'-hydroxyphenyl)-benzotriazol, 2-(3',5'-Bis-(α,α -dimethylbenzyl)-2'-hydroxyphenyl)-benzotriazol, eine Mischung von 2-(3'-Tert-butyl-2'-hydroxy-5'-(2-octyloxycarbonylethyl)phenyl)-5-chloro-benzotriazol, 2-(3'-Tert-butyl-5'-[2-(2-ethylhexyloxy)-carbonylethyl]-2'-hydroxyphenyl)-5-chloro-benzotriazol, 2-(3'-Tert-butyl-2'-hydroxy-5'-(2-methoxycarbonylethyl)phenyl)-5-chloro-benzotriazol,
25 2-(3'-Tert-butyl-2'-hydroxy-5'-(2-methoxycarbonylethyl)phenyl)-benzotriazol, 2-(3'-Tert-butyl-2'-hydroxy-5'-(2-octyloxycarbonyl-ethyl)phenyl)-benzotriazol, 2-(3'-Tert-butyl-5'-[2-(2-ethylhexyloxy)carbonylethyl]-2'-hydroxyphenyl)-benzotriazol, 2-(3'-Dodecyl-2'-hydroxy-5'-methylphenyl)-benzotriazol und 2-(3'-Tert-butyl-2'-hydroxy-5'-(2-isooctyloxycarbonylethyl)-phenylbenzotriazol,
30 2,2'-Methylen-bis[4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)-6-benzotriazol-2-ylphenol]; das Produkt der vollständigen Veresterung von 2-[3'-Tert-butyl-5'-(2-methoxycarbonylethyl)-2'-hydroxyphenyl]-2H-benzotriazol mit Polyethylen glycol 300; [R-CH₂CH₂-COO(CH₂)₃+₂,
35 mit R = 3'-Tert-butyl-4'-hydroxy-5'-2H-benzotriazol-2-ylphenyl.

Zur Gruppe r') der schwefelhaltigen Peroxidfänger bzw. schwefelhaltigen Antioxidantien zählen z.B. Ester der 3,3'-Thiodipropionsäure, beispielsweise die Lauryl-, Stearyl-, Myristyl- oder
45 Tridecylester, Mercaptobenzimidazol oder das Zinksalz des

2-Mercaptobenzimidazol, Zinkdibutyldithiocarbamat, Dioctadecyldisulfid und Pentaerythritoltetrakis(β-dodecylmercapto)propionat.

Zur Gruppe s') der 2-Hydroxybenzophenone zählen beispielsweise
 5 die 4-Hydroxy-, 4-Methoxy-, 4-Octyloxy-, 4-Decyloxy-, 4-Dodecyl-
 oxy-, 4-Benzylloxy-, 4,2',4'-Trihydroxy- und 2'-Hydroxy-4,4'-dimethoxy-Derivate.

Zur Gruppe t') der Ester der unsubstituierten und substituierten
 10 Benzoesäure zählen beispielsweise 4-Tert-butylphenylsalicylat,
 Phenylsalicylat, Octylphenylsalicylat, Dibenzoylresorcinol,
 Bis(4-tert-butylbenzoyl)resorcinol, Benzoylresorcinol, 2,4-Di-
 tert-butylphenyl-3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzoat, Hexadecyl-
 15 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzoat, Octadecyl-3,5-di-tert-butyl-
 4-hydroxybenzoat und 2-Methyl-4,6-di-tert-butylphenyl-3,5-di-
 tert-butyl-4-hydroxybenzoat.

Zur Gruppe u') der Acrylate zählen beispielsweise Ethyl-α-cyano-
 β,β-diphenylacrylat, Isooctyl-α-cyano-β,β-diphenylacrylat, Methyl-
 20 α-methoxycarbonylcinnamat, Methyl-α-cyano-β-methyl-p-methoxy-
 cinnamat, Butyl-α-cyano-β-methyl-p-methoxy-cinnamat und Methyl-α-
 methoxycarbonyl-p-methoxycinnamat.

Zur Gruppe v') der sterisch gehinderten Amine zählen beispiels-
 25 weise Bis(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)sebacat, Bis(2,2,6,6-
 tetramethylpiperidin-4-yl)succinat, Bis(1,2,2,6,6-pentamethylpi-
 peridin-4-yl)sebacat, Bis(1-octyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperi-
 din-4-yl)sebacat, Bis(1,2,2,6,6-pentamethylpiperidin-4-yl)-n-
 30 butyl-3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzylmalonat, das Kondensati-
 onsprodukt aus 1-(2-Hydroxyethyl)-2,2,6,6-tetramethyl-4-hydroxy-
 piperidin und Bernsteinsäure, das Kondensationsprodukt aus N,N'-
 Bis(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)hexamethylenediamin und
 4-Tert-octylamino-2,6-dichloro-1,3,5-triazin, Tris(2,2,6,6-tetra-
 35 methylpiperidin-4-yl)nitrilotriacetat, Tetrakis(2,2,6,6-tetra-
 methylpiperidin-4-yl)-1,2,3,4-butan-tetracarboxylat, 1,1'-(1,2-
 Ethylen)-bis(3,3,5,5-tetramethylpiperazinon), 4-Benzoyl-2,2,6,6-
 tetramethylpiperidin, 4-Stearyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin,
 Bis(1,2,2,6,6-pentamethylpiperidin-4-yl)-2-n-butyl-2-(2-hydroxy-
 40 3,5-di-tert-butylbenzyl)malonat, 3-n-Octyl-7,7,9,9-tetramethyl-
 1,3,8-triazaspiro[4.5]decan-2,4-dion, Bis(1-octyloxy-2,2,6,6-
 tetramethylpiperidin-4-yl)sebacat, Bis(1-octyloxy-2,2,6,6-tetra-
 methylpiperidin-4-yl)succinat, das Kondensationsprodukt aus N,N'-
 Bis-(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)hexamethylenediamin und
 4-Morpholino-2,6-dichloro-1,3,5-triazin, das Kondensationsprodukt
 45 aus 2-Chloro-4,6-bis(4-n-butylamino-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-
 4-yl)-1,3,5-triazin und 1,2-Bis(3-aminopropylamino)ethan, das
 Kondensationsprodukt aus 2-Chloro-4,6-di-(4-n-butylamino-

- 1,2,2,6,6-pentamethylpiperidin-4-yl)-1,3,5-triazin und
 1,2-Bis-(3-aminopropylamino)ethan, 8-Acetyl-3-dodecyl-7,7,9,9-tetramethyl-1,3,8-triazaspiro[4.5]-decan-2,4-dion, 3-Dodecyl-1-(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)pyrrolidin-2,5-dion,
5 3-Dodecyl-1-(1,2,2,6,6-pentamethylpiperidin-4-yl)pyrrolidin-2,5-dion, eine Mischung aus 4-Hexadecyloxy- und 4-Stearyl-oxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin, das Kondensationsprodukt aus N,N'-Bis-(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)-hexamethylendiamin und 4-Cyclohexylamino-2,6-dichloro-1,3,5-triazin, das Kondensationsprodukt aus 1,2-Bis(3-aminopropylamino)-ethan und 2,4,6-Tri-chloro-1,3,5-triazin, 4-Butylamino-2,2,6,6-tetramethylpiperidin, N-(2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-4-yl)-n-dodecylsuccinimid, N-(1,2,2,6,6-Pentamethylpiperidin-4-yl)-n-dodecylsuccinimid, 2-Undecyl-7,7,9,9-tetramethyl-1-oxa-3,8-diaza-4-oxo-spiro[4.5]-15 decan, das Kondensationsprodukt aus 7,7,9,9-Tetramethyl-2-cyclo-undecyl-1-oxa-3,8-diaza-4-oxospiro-[4.5]decan und Epichlorhydrin, die Kondensationsprodukte aus 4-Amino-2,2,6,6-tetramethyl-piperidin mit Tetramethylolacetylendiharnstoffen und Poly(methoxypropyl-3-oxy)-[4-(2,2,6,6-tetramethyl)piperidinyl]siloxan.
20
 Zur Gruppe w') der Oxamide zählen beispielsweise 4,4'-Diocetyl-oxyoxanilid, 2,2'-Diethoxyoxanilid, 2,2'-Diocetyloxy-5,5'-di-tert-butoxanilid, 2,2'-Didodecyloxy-5,5'-di-tert-butoxanilid, 2-Ethoxy-2'-ethyloxanilid, N,N'-Bis(3-dimethylaminopropyl)oxamid,
25 2-Ethoxy-5-tert-butyl-2'-ethoxanilid und dessen Mischung mit 2-Ethoxy-2'-ethyl-5,4'-di-tert-butoxanilid sowie Mischungen von ortho-, para-Methoxy-disubstituierten Oxaniliden und Mischungen von ortho- und para-Ethoxy disubstituierten Oxaniliden.
30 Zur Gruppe x') der 2-(2-Hydroxyphenyl)-1,3,5-triazine zählen beispielsweise 2,4,6-Tris(2-hydroxy-4-octyloxyphenyl)-1,3,5-triazin, 2-(2-Hydroxy-4-octyloxyphenyl)-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-(2,4-Dihydroxyphenyl)-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2,4-Bis(2-hydroxy-4-propyloxyphenyl)-6-35 (2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-(2-Hydroxy-4-octyloxyphenyl)-4,6-bis(4-methylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-(2-Hydroxy-4-dodecyloxyphenyl)-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-(2-Hydroxy-4-tridecyloxyphenyl)-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-[2-Hydroxy-4-(2-hydroxy-3-butyloxy-propoxy)-phenyl]-4,6-bis(2,4-dimethyl)-40 1,3,5-triazin, 2-[2-Hydroxy-4-(2-hydroxy-3-butyloxy-propoxy)phenyl]-4,6-bis(2,4-dimethyl)-1,3,5-triazin, 2-[4-(Dodecyloxy/tridecyloxy-2-hydroxypropoxy)-2-hydroxy-phenyl]-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-[2-hydroxy-4-(2-hydroxy-3-dodecyloxy-propoxy)phenyl]-4,6-bis-45 (2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-(2-Hydroxy-4-hexyloxy-phenyl)-4,6-diphenyl-1,3,5-triazin, 2-(2-Hydroxy-4-methoxy-phenyl)-4,6-diphenyl-1,3,5-triazin, 2,4,6-Tris[2-hydroxy-4-

(3-butoxy-2-hydroxy-propoxy)phenyl]-1,3,5-triazin und
2-(2-Hydroxyphenyl)-4-(4-methoxyphenyl)-6-phenyl-1,3,5-triazin.

Die genannten weiteren Stabilisatoren aus den Gruppen a') bis x') 5 werden in üblichen Mengen verwendet, insbesondere in Mengen von 0,001 bis 1 Gew.-%, bezogen auf das mit den Lichtstabilisatoren a) bis d) und den weiteren Stabilisatoren a') bis x') stabilisierte Polyolefin.

- 10 Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren werden die Lichtstabilisatoren und, sofern vorhanden, die weiteren Stabilisatoren, dem Polyolefin zugefügt. Das Zufügen erfolgt in üblicher Weise. So kann man die Lichtstabilisatoren und ggf. die weiteren Stabilisatoren dem Ausgangsmonomeren (Olefinmonomeren) zufügen und die 15 Mischung aus Monomeren und Stabilisatoren polymerisieren. Ebenso kann man die Stabilisatoren während der Polymerisation der Olefinmonomeren zufügen. Voraussetzung für eine Zugabe vor oder während der Polymerisation ist, daß die Stabilisatoren bei den Polymerisationsbedingungen stabil sind, sich also nicht oder nur we- 20 nig zersetzen.

Bevorzugt fügt man die Lichtstabilisatoren a) bis d) und, sofern vorhanden, die weiteren Stabilisatoren a') bis x'), dem fertigen Polyolefin hinzu. Dies geschieht in üblicher Weise nach an sich 25 bekannten Mischverfahren, beispielsweise unter Aufschmelzen bei Temperaturen von 150 bis 300°C. Die Komponenten können jedoch auch ohne Schmelzen "kalt" vermischt werden und das pulvrige oder aus Granulaten bestehende Gemisch wird erst bei der Verarbeitung aufgeschmolzen und homogenisiert.

30 Es versteht sich, daß man den oder die Stabilisatoren gemeinsam oder getrennt voneinander, auf einmal, portionsweise oder kontinuierlich, über die Zeit konstant oder entlang eines Gradienten, zufügen kann. Beispielsweise kann man einen Teil des Stabilisato- 35 ren bereits während der Polymerisation der Olefinmonomeren zufügen und den Rest erst dem fertigen Polyolefin zufügen.

Als Mischvorrichtungen für die Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens sind beispielsweise diskontinuierlich arbeitende, 40 beheizte Innenkneter mit oder ohne Stempel, kontinuierlich arbeitende Kneter wie z.B. kontinuierliche Innenkneter, Schneckenkneter mit axial oszillierenden Schnecken, Banbury-Kneter, weiterhin Extruder sowie Walzenstühle, Mischwalzwerke mit beheizten Walzen und Kalander, zu nennen.

Bevorzugt erfolgt die Abmischung in einem üblichen Extruder, wobei die Komponenten gemischt oder einzeln beispielsweise vollständig über einen Trichter in den Extruder eingeführt oder auch anteilig an späterer Stelle des Extruders zum geschmolzenen oder 5 festen, im Extruder befindlichen Produkt eingeführt werden können. Für die Schmelzextrusion sind beispielsweise Ein- oder Zweiwellenextruder besonders geeignet. Ein Zweiwellenextruder ist bevorzugt.

10 Die erhaltenen Mischungen können beispielsweise pelletiert oder granuliert, oder nach allgemein bekannten Verfahren, beispielsweise durch Extrusion, Spritzguß, Aufschäumen mit Treibmitteln, Tiefziehen, Hohlkörperblasen oder Kalendrierung, verarbeitet werden.

15

Aus den Formmassen lassen sich Formkörper (auch Halbzeuge, Folien, Filme und Schäume) aller Art herstellen, beispielsweise Rohre für Trinkwasser und Abwasser, Fittings für Trink- und Abwasserrohre, Verpackungen und Folien, insbesondere Verpackungen 20 für Kosmetika (z.B. Shampoo, Cremes, andere wasserhaltige Kosmetikprodukte) und Verpackungen und Folien für Lebensmittel (z.B. Obst, Gemüse, Fleisch und andere wasserhaltige Lebensmittel), Trinkwasserflaschen, Formkörper im gesamten Außenbereich wie z.B. Gartenmöbel, Fenster und Beschläge, Leuchtengehäuse, 25 Kfz-Außenteile. Die Formkörper sind Gegenstand der Erfindung. Sie zeichnen sich durch eine deutlich geringere Vergilbung bei Einwirkung von Wasser aus.

Es wurde überraschend gefunden, daß Polyolefine, die gegen sichtbares 30 und ultraviolettes Licht stabilisiert sind, und die als Lichtstabilisatoren mindestens eine der Verbindungen a) bis d) wie eingangs definiert, enthalten, bei Einwirkung von Wasser sehr gut vergilbungsbeständig sind. Diese Polyolefine sind ebenfalls Gegenstand der Erfindung. Insbesondere sind diese stabilisierten 35 Polyolefine in Gegenwart von Wasser vergilbungsbeständiger als die stabilisierten Polyolefine des Standes der Technik.

Besonders gut bei Einwirkung von Wasser vergilbungsbeständige stabilisierte Polyolefine enthalten als Lichtstabilisatoren mindestens 40 eine der zuvor beschriebenen Verbindungen a1), a2), a3), c1) und d1). Diese Polyolefine sind ebenfalls Gegenstand der Erfindung.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Ver- 45 minderung der Vergilbung von gegen sichtbares und ultraviolettes Licht stabilisierten Polyolefinen, die der Einwirkung von Wasser ausgesetzt sind, dadurch gekennzeichnet, daß die verwendeten

Lichtstabilisatoren ausgewählt sind aus den beschriebenen Verbindungen a) bis d), insbesondere ausgewählt sind aus den beschriebenen Verbindungen a1), a2), a3), c1) und d1).

5 Gegenstand der Erfindung ist schließlich die Verwendung von Lichtstabilisatoren, ausgewählt aus den Verbindungen a) bis d) wie zuvor beschrieben, insbesondere ausgewählt aus den Verbindungen a1), a2), a3), c1) und d1) wie zuvor beschrieben, in Polyolefinen, die der Einwirkung von Wasser ausgesetzt sind.

10

Beispiele:

Als Polyolefine wurden verwendet:

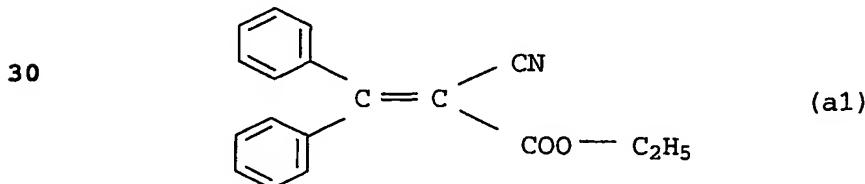
15 PE: Polyethylen-Homopolymer niedriger Dichte (PE-LD), Dichte 0,919 g/cm³, Schmelzfließrate MFR (melt flow rate) 0,25 g/10 min bestimmt nach ISO 1133 bei 190°C und 2,16 kg Belastung. Es wurde das Produkt Lupolen® 1840 D von Fa. Basell verwendet.

20

PP: Polypropylen-Homopolymer, Schmelzfließrate MFR 23 g/10 min bestimmt nach ISO 1133 bei 230°C und 2,16 kg Belastung. Es wurde das Produkt Novolen® 1100 RC von Fa. Basell verwendet.

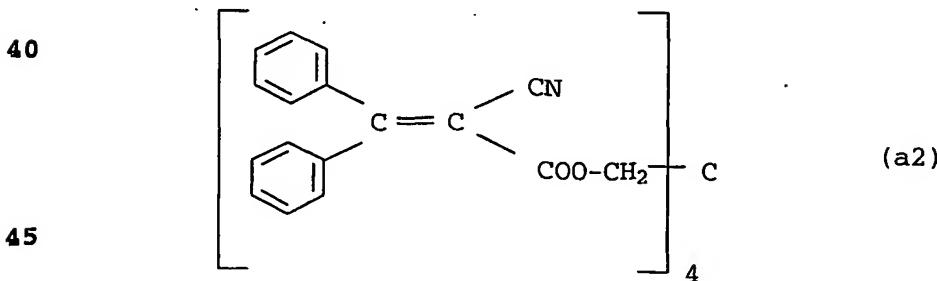
25 Als Lichtstabilisatoren wurden verwendet:

a1: Cyanoacrylsäureester der Formel



35 Es wurde das Produkt Uvinul® 3035 von BASF verwendet.

a2: Cyanoacrylsäureester der Formel

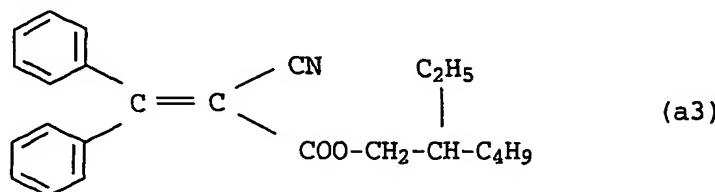


36

Es wurde das Produkt Uvinul® 3030 von BASF verwendet.

a3: Cyanoacrylsäureester der Formel

5

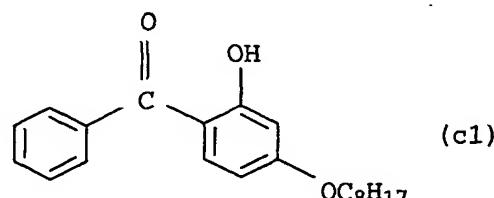


10

Es wurde das Produkt Uvinul® 3039 von BASF verwendet.

c1: Benzophenon der Formel

15

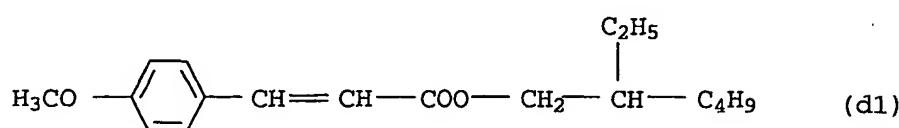


20

Es wurde das Produkt Uvinul® 3008 von BASF verwendet.

d1: Zimtsäureester der Formel

25

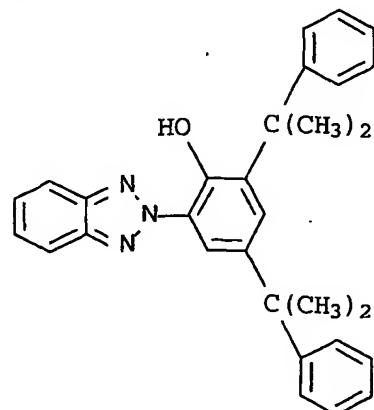


30

Es wurde das Produkt Uvinul® 3088 von BASF verwendet.

v1: Benztriazol der Formel

35



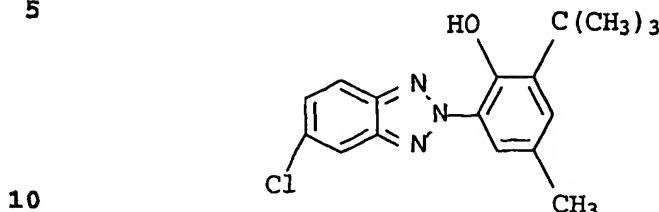
40

45

zum Vergleich. Es wurde das Produkt Tinuvin® 234 von Ciba verwendet.

V2: Benztriazol der Formel

5



zum Vergleich. Es wurde das Produkt Tinuvin® 326 von Ciba verwendet.

15 Herstellung der Abmischungen und der Probekörper:

Das Polyolefin wurde mit dem Lichtstabilisator kalt vorgemischt. Die Art und Menge des Stabilisators im Polyolefin ist den Tabellen 1 und 2 zu entnehmen. Danach wurde diese Mischung in einem
 20 Zweiwellen-Extruder Bersttorf ZE 25 aufgeschmolzen und homogenisiert. Die Schmelztemperatur betrug beim Polyethylen 200°C und beim Polypropylen 220°C. Die Schmelze wurde ausgetragen und granuliert. Aus dem Granulat wurden in einer Spritzgußmaschine Aarburg 220 M bei 200°C Schmelztemperatur und 220°C Werkzeugober-
 25 flächentemperatur Probekörper von 60 x 45 x 2 mm hergestellt.

Durchführung der Messungen:

Das Ausmaß der Vergilbung wurde anhand des Gelbwertes (Yellowness Index YI) bestimmt. Von allen Probekörpern wurde zunächst der YI vor der Lagerung in Wasser ermittelt. Danach wurden die Probekörper 100 Stunden bei 25°C bei Tageslicht in vollentsalztem Wasser bzw. in Trinkwasser gelagert. Der YI nach der Lagerung in Wasser wurde ermittelt.
 35

Der YI wurde nach DIN 6167 und DIN 5033 bei Normlicht D65 und 10° Normalbeobachter bestimmt.

Ein YI von null bedeutet, daß der Probekörper rein weiß ist.
 40 Negative YI-Werte bedeuten, daß der Probekörper blaustrichig ist (je negativer YI, umso blauer), was vom menschlichen Auge jedoch als besonders intensives Weiß wahrgenommen wird. Positive YI-Werte bedeuten, daß der Probekörper gelbstichig ist (je positiver YI, umso gelber). Je negativer der YI, desto weißer erscheint der
 45 Probekörper dem Betrachter, je positiver der YI, desto gelber erscheint er ihm.

38

Die Tabellen 1 und 2 fassen die Zusammensetzung der Formmassen und die Meßwerte zusammen. Die Konzentrationsangaben beziehen sich auf das stabilisierte Polyolefin (Polyolefin + Lichtstabilisator). VE-Wasser bedeutet vollentsalztes Wasser, V bedeutet zum Vergleich, nb bedeutet nicht bestimmt.

Tabelle 1: stabilisiertes Polyethylen

10	Bsp.	Stabili-sator	Konz. [Gew.-%]	YI vor und nach Lagerung in			
				VE-Wasser		Trinkwasser	
				vorher	100 h	vorher	100 h
15	1 V	ohne	-	-2,47	-0,94	-2,47	-1,54
16	2	a1	0,25	-0,02	+0,96	-0,02	-0,34
17	3	a2	0,25	-3,57	-0,97	-3,57	-2,62
18	4	a3	0,25	-1,86	-0,62	-1,86	-1,09
19	5	c1	0,25	-1,2	-1,0	-1,2	-1,0
20	6	d1	0,25	-3,0	-2,5	-3,0	-2,7
21	7 V	V1	0,25	+3,51	+43,87	+7,51	+30,27
22	8 V	V2	0,25	+5,05	+15,42	+11,05	+14,39
23	9	a1	0,5	-1,01	+2,16	-1,01	+0,46
24	10	a2	0,5	-2,34	-1,29	-2,34	-1,00
25	11	a3	0,5	-1,83	-0,71	-1,83	-1,27
26	12	c1	0,5	+0,2	+2,8	+0,2	+2,4
27	13	d1	0,5	-2,8	-2,6	-2,8	-2,0
28	14 V	V1	0,5	+3,64	+44,87	+3,64	+32,07
29	15 V	V2	0,5	+6,90	+17,42	+6,90	+9,39

Tabelle 2: stabilisiertes Polypropylen

35	Bsp.	Stabili-sator	Konz. [Gew.-%]	YI vor und nach Lagerung in			
				VE-Wasser		Trinkwasser	
				vorher	100 h	vorher	100 h
40	16 V	ohne	-	+5,74	+7,08	+5,74	+7,33
41	17	a1	0,25	+8,10	+8,36	+8,10	+7,60
42	18	a2	0,25	+1,10	+2,42	+1,10	+2,38
43	19	a3	0,25	+7,80	+7,78	+7,80	+7,60
44	20	c1	0,25	+8,50	+8,70	+8,50	+8,60
45	21	d1	0,25	+4,50	+5,00	+4,50	+5,20
46	22 V	V1	0,25	+13,87	+18,33	+13,87	+16,75

5	Bsp.	Stabili-sator	Konz. [Gew.-%]	YI vor und nach Lagerung in			
				VE-Wasser		Trinkwasser	
				vorher	100 h	vorher	100 h
23 V	V2	0,25	+15,20	+19,77	nb	nb	
24	a1	0,5	+8,26	+10,33	+8,50	+8,55	
25	a2	0,5	+1,43	+3,70	+1,43	+3,40	
26	c1	0,5	+10,20	+10,80	+10,20	+11,40	
10	27	d1	0,5	+8,00	+9,10	+8,00	+8,10
28 V	V1	0,5	+12,33	+16,63	+12,33	+15,68	
29 V	V2	0,5	+14,27	+20,89	+14,27	+18,47	

15 Die Tabellen zeigen für Polyethylen (Beispiele 1V bis 15V) und Polypropylen (Beispiele 16V bis 29V) übereinstimmend, daß das erfindungsgemäße Verfahren stabilisierte Polyolefine liefert, die bei Einwirkung von Wasser deutlich weniger vergilben als die nach dem Stand der Technik stabilisierten Polyolefine.

20 Erstens ist die Eigenfarbe der erfindungsgemäßen Polyolefine vor der Wasserlagerung deutlich geringer als die Eigenfarbe der Polyolefine des Standes der Technik: bei 0,25 Gew.-% Stabilisatorkonzentration in Polyethylen ist der YI vor Wasserlagerung (VE-Wasser) beim erfindungsgemäßen Polymer im Bereich von 0 bis -3 (Beispiele 2 bis 6), beim nicht erfindungsgemäßen Polymer im Bereich von +3,5 bis +5 (7V und 8V). Bei 0,5 Gew.-% Stabilisatorkonzentration in Polyethylen ist der YI beim erfindungsgemäßen Polymer im Bereich von 0 bis -3 (9 bis 13), beim nicht erfindungsgemäßen Polymer im Bereich +3,6 bis +7 (14V und 15V).

Bei 0,25 Gew.-% Stabilisatorkonzentration in Polypropylen ist der YI vor Wasserlagerung beim erfindungsgemäßen Polymer im Bereich von +1 bis +8,5 (17 bis 21), beim nicht erfindungsgemäßen Polymer im Bereich von +13,8 bis +15 (22V und 23V). Bei 0,5 Gew.-% Stabilisatorkonzentration in Polypropylen ist der YI beim erfindungsgemäßen Polymer im Bereich von +1 bis +8 (24 bis 27), beim nicht erfindungsgemäßen Polymer im Bereich von +12 bis +14 (28V und 29V).

40 Die Eigenfarbe der erfindungsgemäßen Formmassen ist demnach weißer als die Eigenfarbe der nicht erfindungsgemäßen Formmassen.

40

Zweitens ist eine Vergilbung bei Einwirkung von Wasser bei den erfindungsgemäßen Polyolefinen nicht feststellbar oder nur schwach ausgeprägt: nach 100 Stunden Lagerung in Wasser verändert sich der YI der erfindungsgemäßen Formmassen

5

- beim Polyethylen um etwa 1 bis 3 YI-Einheiten, bei den meisten erfindungsgemäßen Beispielen sogar um weniger als 1 YI-Einheit,
- 10 - beim Polypropylen um etwa 0 bis 2 YI-Einheiten, in den meisten erfindungsgemäßen Beispielen sogar um weniger als 1 YI-Einheit.

Dagegen verändern 100 Stunden Lagerung in VE-Wasser bei den nicht 15 erfindungsgemäßen Formmassen den YI

- beim Polyethylen um etwa 10 YI-Einheiten (Beispiele 8V und 15V) bzw. sogar um etwa 40 YI-Einheiten (Beispiel 7V und 40V) in positiver Richtung, also stärkerer Vergilbung,

20

- beim Polypropylen um etwa 4 bis 6 YI-Einheiten (Beispiele 22V, 23V, 28V und 29V) in positiver Richtung, also stärkerer Vergilbung.

25 Die erfindungsgemäßen Formmassen vergilben demnach unter Einwirkung von Wasser nicht oder nur wenig, wogegen die nicht erfindungsgemäßen Formmassen stark vergilben.

Die Überlegenheit der erfindungsgemäß stabilisierten Polyolefine 30 zeigt sich sowohl in entionisiertem Wasser (VE-Wasser) als auch in ionenhaltigem Wasser (Trinkwasser), ist also unabhängig von der Art des Wassers.

35

40

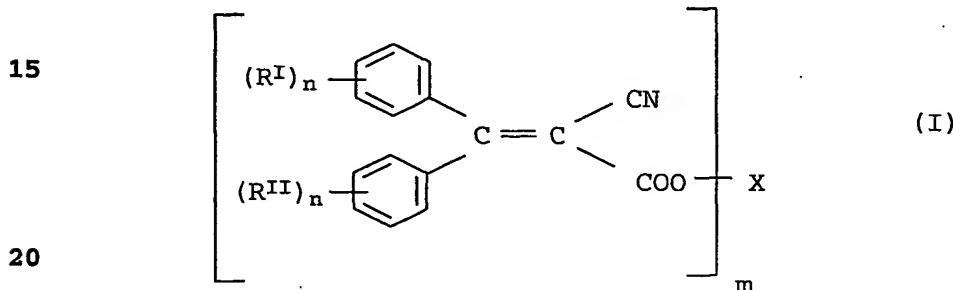
45

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Polyolefinen, die der Einwirkung von Wasser ausgesetzt sind, und die gegen sichtbares und ultraviolettes Licht stabilisiert sind, bei dem man dem Polyolefin Lichtstabilisatoren zufügt,

5 dadurch gekennzeichnet, daß die Lichtstabilisatoren ausgewählt sind aus den nachstehenden Verbindungen a) bis d)

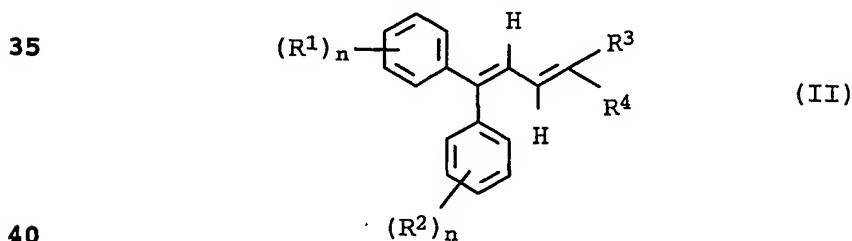
10 a) Cyanoacrylsäureestern der Formel I



mit

25 R¹ und R² Wasserstoff, C₁-C₂₀-Alkyl, C₂-C₁₀-Alkenyl, C₃-C₁₀-Cycloalkenyl, C₁-C₁₂-Alkoxy, Aryl, Heteroaryl, gegebenenfalls substituiert,
X Ethyl, 2-Ethylhexyl, Pentaerythrityl, Propan-1,2,3-triyl, Polyalkylen glycolrest,
30 n ganze Zahl von 0 bis 3,
m ganze Zahl von 1 bis 4,

b) 4,4-Diarylbutadienen der Formel II



42

in der das Diensystem in der Z,Z; Z,E; E,Z oder E,E Konfiguration oder einer Mischung davon vorliegt und in der die Variablen unabhängig voneinander folgende Bedeutung haben:

5

R¹ und R² Wasserstoff, C₁-C₂₀-Alkyl, C₂-C₁₀-Alkenyl, C₃-C₁₀-Cycloalkyl, C₃-C₁₀-Cycloalkenyl, C₁-C₁₂-Alkoxy, C₁-C₂₀-Alkoxy carbonyl, C₁-C₁₂-Alkylamino, C₁-C₁₂-Dialkylamino, Aryl, Heteroaryl, gegebenenfalls substituiert, wasserlöslich machende Substituenten, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Carboxylat-, Sulfonat- oder Ammoniumresten;

10

15

R³ Wasserstoff, COOR⁵, COR⁵, CONR⁵R⁶, CN, O=S(-R⁵)=O, O=S(-OR⁵)=O, R⁷O-P(-OR⁸)=O, C₁-C₂₀-Alkyl, C₂-C₁₀-Alkenyl, C₃-C₁₀-Cycloalkyl, C₇-C₁₀-Bicycloalkyl, C₃-C₁₀-Cycloalkenyl, C₇-C₁₀-Bicycloalkenyl, Aryl, Heteroaryl, gegebenenfalls substituiert;

20

R⁴ COOR⁶, COR⁶, CONR⁵R⁶, CN, O=S(-R⁶)=O, O=S(-OR⁶)=O, R⁷O-P(-OR⁸)=O C₁-C₂₀-Alkyl, C₂-C₁₀-Alkenyl, C₃-C₁₀-Cycloalkyl, C₇-C₁₀-Bicycloalkyl, C₃-C₁₀-Cycloalkenyl, C₇-C₁₀-Bicycloalkenyl, Aryl, Heteroaryl, gegebenenfalls substituiert;

25

30

R⁵ bis R⁸ Wasserstoff, C₁-C₂₀-Alkyl, C₂-C₁₀-Alkenyl, C₃-C₁₀-Cycloalkyl, C₇-C₁₀-Bicycloalkyl, C₃-C₁₀-Cycloalkenyl, C₇-C₁₀-Bicycloalkenyl, Aryl, Heteroaryl, gegebenenfalls substituiert;

35

n 1 bis 3,

40

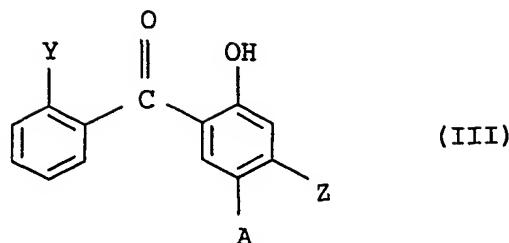
wobei die Variablen R³ bis R⁸ untereinander, jeweils zusammen mit den Kohlenstoffatomen, an die sie gebunden sind, gemeinsam einen 5- oder 6-Ring bilden können, der gegebenenfalls weiter anelliert sein kann,

c) Benzophenonen der Formel III

45

43

5



10

mit

Y Wasserstoff, COOR^I oder OH,

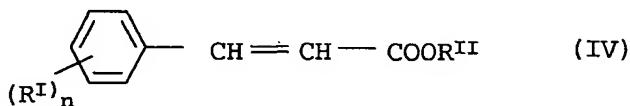
15

Z OR^I oder N
R^I
R^{II}A Wasserstoff oder SO₃H,wobei R^I und R^{II} die bei a) angegebene Bedeutung haben,
und

20

d) Zimtsäureestern der Formel IV

25



30

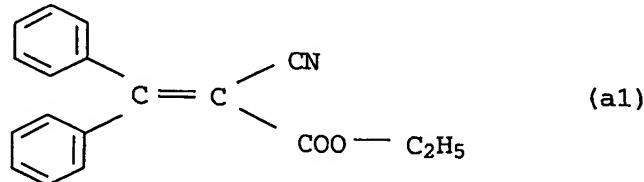
wobei R^I, R^{II} und n die bei a) angegebene Bedeutung ha-
ben.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Polyolefine ausgewählt sind aus Homo- und Copolymeren des Ethylens sowie Homo- und Copolymeren des Propylens.

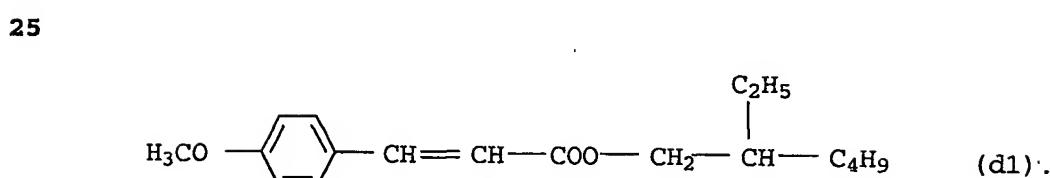
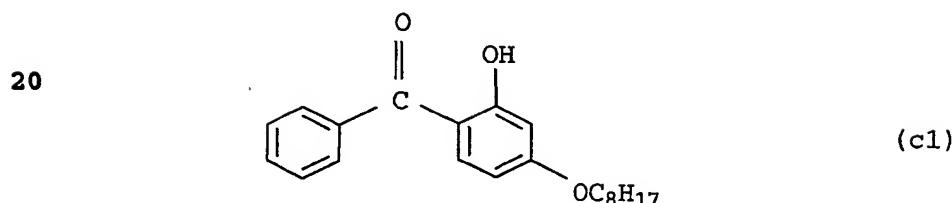
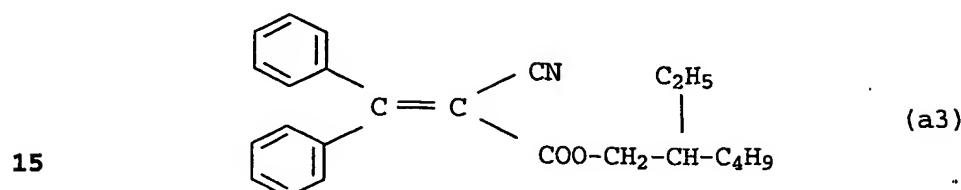
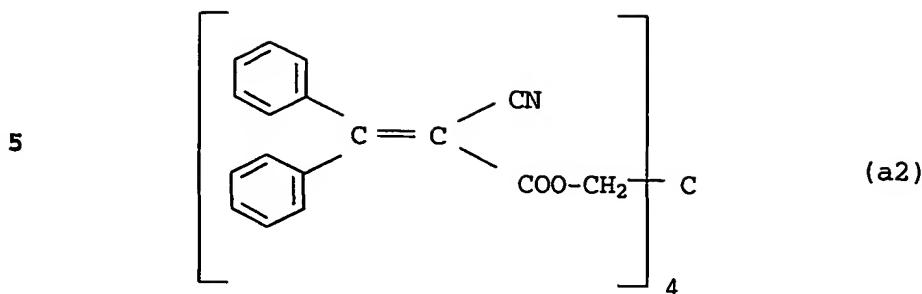
35

3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 2, dadurch gekennzeich-
net, daß die Lichtstabilisatoren ausgewählt sind aus den nachstehenden Verbindungen a1), a2), a3), c1) und d1)

40



45



4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man die Lichtstabilisatoren in einer Menge von 0,05 bis 2 Gew.-%, bezogen auf das stabilisierte Polyolefin, zufügt.
- 35
5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man dem Polyolefin weitere Stabilisatoren zufügt, ausgewählt aus den Gruppen

- 40
- a') alkylierte Monophenole,
 - b') Alkylthiomethylphenole,
 - c') Hydrochinone und alkylierte Hydrochinone,
 - d') Tocopherole,
- 45
- e') hydroxylierte Diphenylthioether,
 - f') Alkylidenbisphenole,
 - g') O-, N- und S-Benzylverbindungen,

- h') aromatische Hydroxybenzylverbindungen,
 - i') Triazinverbindungen,
 - j') Benzylphosphonate,
 - k') Acylaminophenole,
 - 5 l') Ester der β -(3,5-Di-tert.-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionsäure, β -(5-Tert.-butyl-4-hydroxy-3-methyl-phenyl)-propionsäure, β -(3,5-Dicyclohexyl-4-hydroxy-phenyl)-propionsäure und 3,5-Di-tert.-butyl-4-hydroxyphe-nyl-essigsäure,
 - 10 m') Amide der β -(3,5-Di-tert.-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionsäure,
 - n') Ascorbinsäure und deren Derivate,
 - o') Antioxidantien auf Basis von Aminverbindungen,
 - p') Phosphite und Phosphonite,
 - 15 q') 2-(2'-Hydroxyphenyl)-benzotriazole,
 - r') schwefelhaltige Peroxidfänger bzw. schwefelhaltige Anti-oxidantien
 - s') 2-Hydroxybenzophenone,
 - t') Ester der unsubstituierten und substituierten Benzo-e-säure,
 - 20 u') Acrylate,
 - v') sterisch gehinderte Amine,
 - w') Oxamide und
 - x') 2-(2-Hydroxyphenyl)-1,3,5-triazine.
- 25
6. Verfahren zur Verminderung der Vergilbung von gegen sichtbares und ultraviolettes Licht stabilisierten Polyolefinen, die der Einwirkung von Wasser ausgesetzt sind, dadurch gekenn-zeichnetet, daß die verwendeten Lichtstabilisatoren ausgewählt sind aus den Verbindungen a) bis d) wie definiert in An-spruch 1.
 - 30
 7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die verwendeten Lichtstabilisatoren ausgewählt sind aus den Verbindungen a1), a2), a3), c1) und d1) wie definiert in An-spruch 3.
 - 35
 8. Bei Einwirkung von Wasser vergilbungsbeständige, gegen sicht-bares und ultraviolettes Licht stabilisierte Polyolefine, er-hältlich nach dem Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 bis 5.
 - 40
 9. Formkörper, Folien und Schäume aus den Polyolefinen gemäß An-spruch 8.
 - 45 10. Verwendung von Lichtstabilisatoren, ausgewählt aus den Verbindungen a) bis d) wie definiert in Anspruch 1, in Poly-olefinen, die der Einwirkung von Wasser ausgesetzt sind.

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau



(43) International Publication Date
27 February 2003 (27.02.2003)

PCT

(10) International Publication Number
WO 03/016389 A1

(51) International Patent Classification⁷: C08K 5/315, C08L 69/00

(21) International Application Number: PCT/US02/24151

(22) International Filing Date: 29 July 2002 (29.07.2002)

(25) Filing Language: English

(26) Publication Language: English

(30) Priority Data:
09/932,914 20 August 2001 (20.08.2001) US

(71) Applicant: **GENERAL ELECTRIC COMPANY**
[US/US]; 1 River Road, Schenectady, NY 12345 (US).

(72) Inventors: GOOSSENS, Johannes, Martinus; Vondellaan 66, NL-4624 HN Bergen op Zoom (NL). VERHOOGT, Hendrik; Lemmeraak 51, NL-4617 GK Bergen op Zoom (NL).

(74) Agents: WINTER, Catherine, J. et al.; General Electric Company, 3135 Easton Turnpike (W3C), Fairfield, CT 06828 (US).

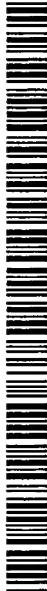
(81) Designated States (*national*): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Designated States (*regional*): ARIPO patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), Eurasian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR), OAPI patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Published:

- with international search report
- before the expiration of the time limit for amending the claims and to be republished in the event of receipt of amendments

For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.



WO 03/016389 A1

(54) Title: FLAME RETARDANT POLYCARBONATE COMPOSITIONS WITH IMPROVED WEATHERING PERFORMANCE CONTAINING CYANOACRYLIC ESTERS

(57) Abstract: The present invention relates to flame retardant polycarbonate compositions with improved weathering performance, said compositions comprising one or more cyanoacrylic esters. The invention also relates to methods for improving the flame retardancy and weathering performances of polycarbonate compositions by incorporating cyanoacrylic ester(s). Finally, the invention further relates to articles manufactured from flame retardant polycarbonate compositions comprising cyanoacrylic ester(s).

**FLAME RETARDANT POLYCARBONATE COMPOSITIONS WITH
IMPROVED WEATHERING PERFORMANCE CONTAINING CYANOACRYLIC
ESTERS**

FIELD OF THE INVENTION

The present invention relates to flame retardant polycarbonate compositions with improved weathering performance, said compositions comprising one or more cyanoacrylic esters. The invention also relates to methods for improving the flame retardancy and weathering performances of polycarbonate compositions. Finally, the invention further relates to articles manufactured from flame retardant polycarbonate compositions comprising cyanoacrylic ester(s).

BACKGROUND OF THE INVENTION

Fire proof, fire resistant and/or flame retardant materials are increasingly desired in applications where exposure of various plastics to heat or flame is possible or likely. For most polymer compositions, it is necessary to add materials to the composition that impart flame retardance to the final article. Flame retardant materials, and additives for imparting this property, are especially useful in applications such as housings and insulations for electrical and electronic devices. Examples of materials which have been used to impart such flame retardance are brominated resins, antimony oxide fillers, and organic phosphates. Flame retardancy has been predominantly provided by halogenated flame retardant additives, especially bromine- and chlorine-based flame retardant additives which are incorporated into various plastic compositions.

As pointed out by various environmental groups, a well-known and potentially serious drawback with regard to the use of such halogenated flame-retardant additives is the potential release of harmful or toxic gas when the composition is heated to elevated temperatures. Therefore, flame retardant systems, which are environmentally friendly, are preferred over halogen based systems.

Cyanoacrylic esters are known as additives for use in plastics for imparting various properties. For example, some cyanoacrylic esters are useful as light stabilizers. U.S. Patents 5,821,380; 3, 215,725; and DE-A 41 22 475 teach 2-cyanoacrylic esters of novel formulae for use in plastics and/or paints for the purpose of stabilizing said paint or plastic against the action of light, oxygen and heat. The cyanoacrylic esters and compositions of U.S. Patents 5,821,380 and 3, 215,725 and DE-A 41 22 475 are incorporated herein by reference for use in the polycarbonate compositions of the present invention.

Certain polysiloxanes are known to impart fire resistance to many plastics, including polycarbonate materials. These polysiloxanes are normally used in combination with a sulphonate salt.

Underwriters Laboratories has developed a variety of flammability and flame retardance tests for materials which are to be used with or near electricity. The UL rating is very influential and a polymer composition which does not have a UL flame rating will not be purchased for applications which require flame retardance. The UL flame test is designated UL-94 and a composition so tested can receive a rating of V-0 (most flame retardant), V-1, or V-2 (least flame retardant), depending on the results of the test.

What is desirable is a non-chlorine and non-bromine flame-retardant polycarbonate composition with improved weathering.

BRIEF SUMMARY OF THE INVENTION

The inventors surprisingly found that the use of cyanoacrylic ester UV-absorbers in ecological friendly polycarbonate materials significantly improves the flame characteristics. Superior flame retardant properties are obtained versus comparable polycarbonate formulations without a UV-absorber and with a benzotriazole based UV-absorber. This specification describes a non-chlorine and non-bromine flame-retardant polycarbonate composition with improved weathering.

The above discussed and other drawbacks and deficiencies of the prior art are overcome or alleviated by a flame retardant polycarbonate composition of the present invention comprising, inter alia, one or more cyanoacrylic ester(s).

In particular, the present invention provides polycarbonate compositions exhibiting flame retardancy, improved weathering performance, visual clarity, and reduced toxicity on exposure to elevated temperatures, relative to the emissions from the heating of conventional flame retardant polycarbonate compositions.

More particularly, the present invention provides polycarbonate compositions with flame retardancy meeting the UL-94-V0 rating without the use of chlorine-containing or bromine-containing additives, said compositions comprising, one or more commercially available sulphonate salts, one or more commercially available siloxanes, and one or more commercially available cyanoacrylic esters, such as but not limited to, Uvinul 3035, Uvinul 3030, or Uvinul 3039 available from BASF.

DETAILED DESCRIPTION OF THE INVENTION

The flame retardant polycarbonate compositions of the present invention containing one or more cyanoacrylic esters are visually clear, free of chlorine and bromine, and further incorporate one or more synergistic flame retardants. Useful synergistic flame retardants are salt based flame retardants, such as alkali metal or alkaline earth metal salts of inorganic protonic acids as well as organic BrÖnsted acids comprising at least one carbon atom. These salts should not contain chlorine and/or bromine. Preferably the salt based flame retardants are sulphonates and even more preferably they are selected from the group consisting of potassium diphenylsulfon-3-sulphonate (KSS), potassium-perfluorobutane-sulphonate (Rimar salt) and combinations comprising at least one of the foregoing. Other synergistic flame retardants are phenylpolysiloxanes, such as poly(phenylmethyl siloxane) and octaphenyltetracyclosiloxane.

In one embodiment of the present invention, there is provided a transparent, fire resistant, low combustion toxicity, polycarbonate composition comprising (a)

polycarbonate and (b) a cyanoacrylic ester. In another embodiment, the polycarbonate composition further comprises (c) a sulphonate salt and/or (d) a siloxane.

By "low combustion toxicity" herein is meant the absence of bromine- and/or chlorine-based additives that can contribute to the toxicity of fumes emitted upon combustion.

In a preferred embodiment, the present invention provides a transparent polycarbonate composition comprising (a) a bromine-free and chlorine-free polycarbonate, (b) a cyanoacrylic ester, (c) a potassium sulphonate salt, and (d) a phenyl-siloxane having a molecular weight of about 120 to 150,000, but most preferably a low molecular weight of 120 to 1,500. The phenyl-siloxanes useful in the present invention can include, but are not limited to, poly(methylphenylsiloxane) such as "PD5" and "SR476" available from GE Bayer Silicones or comparable materials from Dow Corning Corporation.

The sulphonate salts useful in the present invention can include, but are not limited to, alkali and earth alkali metal sulphonate salts, such as potassium-perfluorobutane-sulphonate, available from 3M and Bayer, and potassium-diphenylsulfon-3-sulphonate, available from Seal Sands.

The cyanoacrylic esters useful in the present invention can include, but are not limited to, Uvinul 3030, Uvinul 3035 and Uvinul 3039, available from BASF.

The present invention is directed to a method to improve the flame retardance and weathering performance of polycarbonate compositions. Thus, in one embodiment the present invention provides a composition comprising (a) polycarbonate present at 89 to 99.9 weight percent; (b) at least one cyanoacrylic ester present at 0.01 to 0.5 weight percent; (c) at least one sulphonate salt present at 0.01 to 0.5 weight percent; and (d) at least one siloxane present at 0.01 to 1.0 weight percent.

Heat stabilizers can be used in the compositions of the present invention, including for example, tris(2,4-di-tert-butylphenyl)phosphite, such as Irgaphos 168 from Ciba.

Also useful herein are release agents such as, but not limited to, pentaerythritol tetraesterate (PETS), known as Loxiol, from Henkel.

In an important feature of the present composition, the polycarbonate is essentially free of halogens. Essentially free of halogen is herein defined as amounts insufficient to produce toxic fumes when burned. In general, therefore, the polycarbonate will comprise less than about 1.0, preferably less than about 0.5, and most preferably less than about 0.2 percent by weight of a halogen.

As used herein, the terms "polycarbonate" and "polycarbonate composition" includes compositions having structural units of the formula (I):



in which at least about 60 percent of the total number of R¹ groups are aromatic radicals and the balance thereof are aliphatic, alicyclic, or aromatic radicals. Illustrative non-limiting examples of radicals of this type are -O-, -S-, -S(0)-, -S(0₂)-, -C(0)-, methylene, cyclohexyl-methylene, 2-[2.2.1]-bicycloheptylidene, ethylidene, isopropylidene, neopentylidene, cyclohexylidene, cyclopentadecylidene, cyclododecylidene, and adamantylidene.

Polycarbonates may be prepared by reacting a dihydroxy compound with a carbonate precursor such as phosgene, a haloformate, a carbonate or a carbonate ester, generally in the presence of an acid acceptor and a molecular weight regulator. Useful polymerization methods include interfacial polymerization, melt polymerization, and redistribution.

Some illustrative, non-limiting examples of suitable dihydroxy compounds include the dihydroxy-substituted aromatic hydrocarbons disclosed by name or formula (generic or specific) in U.S. Patent 4,217,438, which is incorporated herein by reference. A nonexclusive list of specific examples of the types of precursor

compounds that may be useful in preparing the present invention includes the following:

1,1-bis(4-hydroxyphenyl) methane;
1,1-bis(4-hydroxyphenyl) ethane;
2,2-bis(4-hydroxyphenyl) propane (hereinafter "bisphenol A" or "BPA");
2,2-bis(4-hydroxyphenyl) butane;
2,2-bis(4-hydroxyphenyl) octane;
1,1-bis(4-hydroxyphenyl) propane;
1,1-bis(4-hydroxyphenyl) n-butane;
bis(4-hydroxyphenyl) phenylmethane;
2,2-bis(4-hydroxy-1-methylphenyl) propane;
1,1-bis(4-hydroxy-t-butylphenyl) propane;
bis(hydroxyaryl) alkanes such as 2,2-bis(4-hydroxy-phenyl) propane;
1,1-bis(4-hydroxyphenyl) cyclopentane; and
bis(hydroxyaryl) cycloalkanes such as 1,1-bis(4-hydroxyphenyl) cyclohexane.

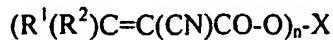
It is also possible in the production of the polycarbonates to employ two or more different dihydroxy compounds or copolymers of a dihydroxy compound with a glycol or with a hydroxy- or acid-terminated polyester or with a dibasic acid or hydroxy acid in the event a carbonate copolymer rather than a homopolymer is desired for use. Polyarylates and polyester-carbonate resins or their blends can also be employed. Branched polycarbonates are also useful, as well as blends of linear polycarbonate and a branched polycarbonate. The branched polycarbonates may be prepared by adding a branching agent during polymerization.

These branching agents are well known and may comprise polyfunctional organic compounds containing at least three functional groups which may be hydroxyl, carboxyl, carboxylic anhydride, and mixtures thereof. Specific examples include trimellitic acid, trimellitic anhydride, trimellitic trichloride, tris-p-hydroxy phenyl ethane, isatin-bis-phenol, tris-phenol TC (1,3,5-tris((p-hydroxyphenyl)isopropyl)benzene), tris-phenol PA (4,4,1,1-bis(p-hydroxyphenyl)-ethyl) alpha,alpha-dimethyl(benzyl)phenol, trimesic acid and benzophenone tetracarboxylic acid. The branching agents may be added at a level of about 0.05-2.0 weight percent. Branching agents and procedures for making branched polycarbonates are described in U.S. Patent. Nos. 3,635,895 and 4,001,184 which are incorporated by reference. All types of polycarbonate end groups are contemplated as being within the scope of the present invention.

Preferred polycarbonates are based on bisphenol A, in which the average molecular weight of the polycarbonate is in the range of about 5,000 to about 100,000, more preferably in the range of about 10,000 to about 65,000, and most preferably in the range of about 15,000 to about 35,000. Furthermore the polycarbonate preferably has a melt viscosity index (MVI) of about 4 to about 30 cm³/10min. For purposes of this application reported molecular weights are weight average molecular weights measured by gel permeation chromatography.

According to the present invention, cyanoacrylic esters can be added to, mixed with, reacted with, incorporated into, or in any other way contacted with the polycarbonate formulation to produce an improved, visually clear, flame retardant polycarbonate composition which exhibits low combustion toxicity. Especially useful cyanoacrylic esters for the present invention can include but are not limited to 1,3-bis-[2'-cyano-3',3-diphenylacryloyl]oxy]-2,2-bis-([2-cyano-3',3'-diphenylacryloyl]oxy)methyl)propane, also known as Uvinul 3030 from BASF; ethyl-2-cyano-3,3-diphenyl acrylate, known as Uvinul 3035 available from BASF; and 2-ethylhexyl-2-cyano-3,3-diphenylacrylate, known as Uvinul 3039 available from BASF.

Other cyanoacrylic esters useful in the polycarbonate compositions of the present invention include those of the general formula:



where R¹ and R² are each hydrogen or a radical having an iso- or heterocyclic ring system with at least one iso- or heteroaromatic nucleus, and at least one of the radicals R¹ or R² must be different from hydrogen,

n is from 1 to 10, and

X is aliphatic.

Preferred 2-cyanoacrylic esters are those where up to three, particularly preferably one, of the radicals are hydrogen, C₁ -C₄ -alkyl, cyano, hydroxyl, acetyl, C₁ -C₅ -alkoxy, C₁ -C₈ -alkoxycarbonyl or cyclohexoxycarbonyl, and the remainder of these radicals are hydrogen.

Particularly preferred 2-cyanoacrylic esters are those where at least one radical is hydroxyl, methoxy, ethoxy, propoxy, isopropoxy, butoxy, isobutoxy, sec-butoxy or tert-butoxy, because such 4-substituted phenyl groups contribute to the stabilizing effect of the compounds.

The polycarbonate composition of the present invention may include various additives ordinarily incorporated in resin compositions of this type. Such additives are, for example, fillers or reinforcing agents; heat stabilizers; antioxidants; light stabilizers; plasticizers; antistatic agents; mold releasing agents; additional resins; and blowing agents. Examples of fillers or reinforcing agents include glass fibers, glass beads, carbon fibers, silica, talc and calcium carbonate. Examples of heat stabilizers include triphenyl phosphite, tris-(2,6-dimethylphenyl)phosphite, tris-(2,4-di-t-butyl-phenyl)phosphite, tris-(mixed mono-and di-nonylphenyl)phosphite, dimethylbenzene phosphonate and trimethyl phosphate. Examples of antioxidants include octadecyl-3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionate, and pentaerythrityl-tetrakis[3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionate]. Examples of light stabilizers include 2-(2-hydroxy-5-methylphenyl)benzotriazole, 2-(2-hydroxy-5-tert-octylphenyl)-

benzotriazole and 2-hydroxy-4-n-octoxy benzophenone. Examples of plasticizers include dioctyl-4,5-epoxy-hexahydrophthalate, tris-(octoxycarbonylethyl)isocyanurate, tristearin and epoxidized soybean oil. Examples of the antistatic agent include glycerol monostearate, sodium stearyl sulfonate, and sodium dodecylbenzenesulfonate. Examples of mold releasing agents include pentaerythritoltetrastearate, stearyl stearate, beeswax, montan wax and paraffin wax. Examples of other resins include but are not limited to polypropylene, polystyrene, polymethyl methacrylate, and polyphenylene oxide. Combinations of any of the foregoing additives may be used. Such additives may be mixed at a suitable time during the mixing of the components for forming the composition.

The transparent, fire resistant, cyanoacrylic ester-modified polycarbonate compositions of the present invention may be made by intimately mixing or otherwise contacting the polycarbonate resin or polycarbonate resin precursor and one or more cyanoacrylic ester and any other additives such as poly(methylphenylsiloxane) or octaphenyltetracyclosiloxane, and/or phosphonate salt based flame retardant either in solution or in melt, using any known mixing or blending method. Typically, there are two distinct mixing steps: a premixing step and a melt mixing step. In the premixing step, the ingredients are mixed together. This premixing step is typically performed using a tumbler mixer or a ribbon blender. However, if desired, the premix may be manufactured using a high shear mixer such as a Henschel mixer or similar high intensity device. The premixing step must be followed by a melt mixing step where the premix is melted and mixed again as a melt. Alternatively, it is possible to eliminate the premixing step, and simply add the raw materials directly into the feed section of a melt mixing device (such as an extruder) via separate feed systems. In the melt mixing step, the ingredients are typically melt kneaded in a single screw or twin screw extruder, and extruded as pellets.

In several examples of the present invention, a cyanoacrylic ester-modified polycarbonate composition with a UL94-V0 flame retardance performance rating at a thickness of 2.6 mm is achieved.

EXAMPLES

Flame Retardance and Visual Clarity

1. An experiment was performed to determine the effect of cyanoacrylic ester on the flame retardancy of linear, low viscosity, polycarbonate based on formulations containing polymethyl-phenyl-siloxane, PD5, and a synergistic flame retardant sulphonate salt, KSS. In this Example, Control 1 and Control 2 represent conventional polycarbonate compositions without cyanoacrylic ester, and Inventive 1 and Inventive 2 represent compositions of the present invention with cyanoacrylic ester incorporated into the polycarbonate composition.

Weight Percent

<u>Composition</u>	<u>Control 1</u>	<u>Control 2</u>	<u>Inventive 1</u>	<u>Inventive 2</u>
Polycarbonate 98.6	98.45	98.45	98.45	
PDS	0.7	0.7	0.7	0.7
KSS	0.25	0.25	0.25	0.25
Cyasorb 5411		0.15		
Uvinul 3039				0.15
Uvinul 3035			0.15	
PETS	0.35	0.35	0.35	0.35
Irgaphos 168	0.1	0.1	0.1	0.1

Melt Viscosity Index

(ISO 1133) 300°C

1.2kg (cc/10min)	18.8	19.4	18.9	18.8
------------------	------	------	------	------

Flammability tests of four samples each (For 1 sample, 5 bars are tested – in total 20 bars are tested)

UL94 at 2.6 mm	1xV0	4xV2	3xV0	2xV0
	3xV2	----	1xV2	2xV2

Burning Drips

# of burning drips	6	8	1	4
--------------------	---	---	---	---

Visual clarity

% Transmission as a measure of visual clarity

(ASTM D1003)

3.2 mm	89.4	89.8	88.9	89.7
2.5 mm	89.9	89.9	89.5	90.0

Haze as a measure of visual clarity

(ASTM D1003)

3.2 mm	2.6	2.1	2.7	2.3
2.5 mm	2.1	2.0	2.3	2.1

This example demonstrates that the polycarbonate compositions of the invention as illustrated in Inventive 1 and Inventive 2, surprisingly exhibit improved UL94 performance. Three out of four samples of Inventive 1 gave the best performance rating of V0, and 2 out of 4 samples of Inventive 2 gave the best V0 performance rating. By comparison, Control 1 and Control 2 produced UL94 performance ratings of V2 for 3 out of 4 samples, and V2 for 4 out of 4 samples, respectively. In each case, the UL94-V2 rating is caused by one or more burning drips per sample. Inventive 1 and Inventive 2 using cyanoacrylic esters surprisingly exhibited only 1 and 4, respectively, burning drips compared to much less desirable 6 and 8 burning drips for Control 1 and 2, respectively. Finally, this Example illustrates the visual clarity and transparency of the polycarbonate compositions of the present invention according to the procedure of ASTM D1003.

Flame Retardance and Visual Clarity

2. An experiment was performed to determine the effect of cyanoacrylic ester on flame retardancy of linear polycarbonate based on formulations containing octaphenylcyclotetrasiloxane and a synergistic flame retardant sulphonate salt, Bayowet C4. In this Example, Control 3 and control 4 represent conventional polycarbonate compositions without cyanoacrylic ester, and Inventive 3 and Inventive 4 represent compositions of the present invention with cyanoacrylic ester incorporated into the polycarbonate composition.

Weight Percent

<u>Composition</u>	<u>Control 3</u>	<u>Control 4</u>	<u>Inventive 3</u>	<u>Inventive 4</u>
Polycarbonate	99.37	99.22	99.22	99.22
Octaphenylcyclo-tetrasiloxane	0.1	0.1	0.1	0.1
Bayowet C4	0.08	0.08	0.08	0.08
Cyasorb 5411	--	0.15	--	--
Uvinul 3039	--	--	--	0.15
Uvinul 3035	--	--	0.15	--
PETS	0.35	0.35	0.35	0.35
Irgaphos 168	0.1	0.1	0.1	0.1

Flammability tests of four samples each (For 1 sample, 5 bars are tested– in total 20 bars are tested)

UL94 at 3.2 mm 3xV0 3xV0 4xV0 4xV0

	IxV2	IxV2	----	----
--	------	------	------	------

Burning Drips

# of burning drips	1	1	0	0
--------------------	---	---	---	---

Melt Viscosity Index (ISO 1133)

300°C, 1.2 kg (cc/10 min)	17.8	18.2	18.2	18.3
---------------------------	------	------	------	------

Visual clarity**% Transmission as a measure of visual clarity**

(ASTM D1003)

3.2 mm	90.2	89.4	90.0	90.2
2.5 mm	90.5	90.1	90.4	90.4

Haze as a measure of visual clarity

(ASTM D1003)

3.2 mm	1.8	2.6	2.0	2.1
2.5 mm	1.6	2.1	1.7	1.8

This example demonstrates that the polycarbonate compositions of the invention as illustrated in Inventive 3 and Inventive 4, surprisingly exhibit improved UL94 performance. Four out of four samples of Inventive 3 and Inventive 4 gave the best V0 performance rating. By comparison, Control 3 and Control 4 produced UL94 performance ratings of V2 for one out of four samples. In each case the UL94-V2 rating is caused by a single burning drip. Finally, this Example illustrates the visual clarity and transparency of the polycarbonate compositions of the present invention according the procedure of ASTM D1003.

EXAMPLES

Flame Retardance, Artificial Weathering and Visual Clarity

2. An experiment was performed to determine the effect of cyanoacrylic ester on the flame retardancy of linear polycarbonate based on formulations containing polymethyl-phenyl-siloxane, PD5, and a synergistic flame retardant sulphonate salt, KSS. In this Example, Control 5 and Control 6 represent conventional polycarbonate compositions without cyanoacrylic ester, and Inventive 5 represents compositions of the present invention with cyanoacrylic ester incorporated into the polycarbonate composition.

Weight Percent

<u>Composition</u>	<u>Control 5</u>	<u>Control 6</u>	<u>Inventive 5</u>
Polycarbonate	98.6	98.45	98.45
PD5	0.7	0.7	0.7
KSS	0.25	0.25	0.25
Cyasorb 5411		0.15	
Uvinul 3035			0.15
PETS	0.35	0.35	0.35
Irgaphos 168	0.1	0.1	0.1

Flammability tests of four samples each (For 1 sample, 5 bars are tested– in total 20 bars are tested)

UL94 at 3.2 mm	4xV0	4xV0	4xV0
Average first flame out time (s)	0.50	0.65	0.25
Average second flame out time (s)	4.00	4.70	2.85

Melt Viscosity Index (ISO 1133)

300°C, 1.2 kg (cc/10 min)	20.7	21.3	20.2
---------------------------	------	------	------

Visual clarity

% Transmission as a measure of visual clarity

(ASTM D1003)

3.2 mm	89.7	89.7	88.5
2.5 mm	90.0	90.0	89.3

This example demonstrates that the polycarbonate compositions of the invention as illustrated in Inventive 5, surprisingly exhibit improved UL94 performance exhibited by low Average flame out times. For Inventive 5 the Average flame out times are lower than the Average flame out times for Control 5 and Control 6. For Inventive 5 the First Average flame out time of 0.25 seconds is significantly less than the First Average flame out time for Control 5 and Control 6, 0.50 seconds and 0.65 seconds, respectively. For Inventive 5, the Second Average flame out time of 2.85 seconds is significantly less than the Second Average flame out time for Control 5 and Control 6, 4.0 seconds and 4.7 seconds, respectively.

Weathering data

From the above Example (3), the samples labeled Control 5, Control 6 and Inventive 5 were formed into 2.5 mm plaques for testing of weathering performance. These samples were observed to provide comparable artificial weathering performance over a time exposure of 1500 hours in a Xenon 1200LM apparatus (according to ISO 4892 part 2, Method A). When compared to the weathering performance of material molded from Control 5 and Control 6 the effect of 0.15% UV-absorber is shown in the following table:

Yellowness Index Numbers (ASTM 1925)

<u>Exposure time (hrs)</u>	<u>Control 5</u>	<u>Control 6</u>	<u>Inventive 5</u>
0	2.3	2.5	3
51	6.2	3.1	3.3
96	8.6	3.8	3.9
124	12.1	5	5.3
331	16.8	7.2	8.2
427	18.7	8.4	9
664	22.7	9.6	10.8
826	26.7	10	10.9
958	29.3	11	12.2
1104	35.4	13	14.5
1475	46.2	16.6	18.4

Thus, a preferred composition of the present invention is as follows:

<u>Weight %</u>	
Polycarbonate	89 – 99.9
Cyanoacrylic ester	0.1 – 0.3
Sulphonate salt	0.05 – 0.3
Phenyl-siloxane	0.1 – 1.0

Other embodiments of the present invention will be apparent to those skilled in the art from consideration of the specification and practice of the invention disclosed herein. It is intended that the specification and examples be considered as

exemplary only, with a true scope and spirit of the invention being indicated by the following claims.

WHAT IS CLAIMED IS:

1. A transparent, fire resistant, polycarbonate composition comprising: (a) polycarbonate formulation, and (b) a cyanoacrylic ester.
2. The composition of claim 1, wherein the polycarbonate formulation comprises a polycarbonate having a molecular weight in the range of from 5,000 to 100,000.
3. The composition of Claim 2 wherein the polycarbonate has an average molecular weight of about 10,000 to about 65,000.
4. The composition of Claim 3 wherein the polycarbonate has an average molecular weight of about 15,000 to about 35,000.
5. The composition of claim 1, further comprising a salt-based flame retardant selected from the group consisting of alkali metal salts of inorganic protonic acids, alkaline earth metal salts of inorganic protonic acids, alkali metal salts of organic Bronsted acids, and alkaline earth metal salts of organic Bronsted acids.
6. The polycarbonate composition of claim 5, wherein the salt-based flame retardant is a sulphonate.
7. The composition of claim 5, wherein the sulphonate salt is selected from the group consisting of potassium diphenylsulfon-3-sulphonate and potassium-perfluorobutane-sulphonate.
8. The composition of claim 1, wherein the cyanoacrylic ester is selected from the group consisting of 1,3-bis-[2'-cyano-3',3-diphenylacryloyl]oxy]-2,2-bis-([2-cyano-3',3'-diphenylacryloyl]oxy)methyl)propane; ethyl-2-cyano-3,3-diphenyl acrylate; and 2-ethylhexyl-2-cyano-3,3-diphenylacrylate.
9. The composition of claim 1, further comprising a phenyl-siloxane.
10. The composition of claim 1, further comprising a phenyl-siloxane and a sulphonate salt.

11. The composition of claim 9, wherein the phenyl-siloxane is selected from the group consisting of poly(methylphenylsiloxane) and octaphenylcyclotetrasiloxane.
12. The composition of claim 9, wherein the poly(methylphenylsiloxane) has a viscosity of about 1 to about 300 centistokes.
13. The composition of claim 1, wherein the cyanoacrylic ester is 1,3-bis-[2'-cyano-3',3-diphenylacryloyl]oxy]-2,2-bis-([2-cyano-3',3'-diphenylacryloyl]oxy)methyl)propane.
14. The composition of claim 1, wherein the cyanoacrylic ester is ethyl-2-cyano-3,3-diphenyl acrylate.
15. The composition of claim 1, wherein the cyanoacrylic ester is 2-ethylhexyl-2-cyano-3,3-diphenylacrylate.
16. The composition of claim 1, wherein the composition is essentially free of chlorine.
17. The composition of claim 1, wherein the composition is essentially free of bromine.
18. The composition of claim 1, wherein the composition has a UL94 V0 rating for flame retardance at a thickness greater than or equal to 2.6 millimeters.
19. The composition of claim 1, wherein the composition has improved flame retardance relative to a polycarbonate composition without a cyanoacrylic ester.
20. The composition of claim 1, wherein the composition has improved weathering and flame retardance performance relative to a polycarbonate composition without a cyanoacrylic ester.
21. The composition of claim 1, wherein the polycarbonate formulation is present in an amount of from 70 weight percent to 99.9 weight percent, and where the cyanoacrylic ester is present in an amount of from 0.01 weight percent to 10 weight percent.

22. The composition of claim 1, wherein the polycarbonate formulation is present in an amount of from 70 weight percent to 99.9 weight percent, and wherein the cyanoacrylic ester is present in an amount of from 0.01 weight percent to 0.5 weight percent.
23. A method to improve the flame retardance of polycarbonate compositions, said method comprising adding to a polycarbonate formulation from which a polycarbonate composition is produced an amount of a cyanoacrylic ester effective for improving the flame retardance of said polycarbonate composition relative to the flame retardance of the polycarbonate composition without the cyanoacrylic ester.
24. A method to improve the weathering and flame retardance performance of polycarbonate compositions, said method comprising adding to a polycarbonate formulation from which a polycarbonate composition is produced an amount of a cyanoacrylic ester effective for improving the weathering and flame retardance performance of said polycarbonate composition relative to the weathering performance of the polycarbonate composition without the cyanoacrylic ester.
25. An article of manufacture comprising the polycarbonate composition of claim 1.
26. An article of manufacture comprising polycarbonate composition prepared by the method of claim 23.
27. An article of manufacture comprising polycarbonate composition prepared by the method of claim 24.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/US 02/24151

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C08K5/315 C08L69/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C08K C08L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	<p>DATABASE CA 'Online! CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; CHIBA, HISASHI ET AL: "Fire -resistant polycarbonate compositions with improved heat and light resistance" retrieved from STN Database accession no. 127:66721 XP002223424 abstract & JP 09 157512 A (DENKI KAGAKU KOGYO K. K., JAPAN) 17 June 1997 (1997-06-17) ---</p> <p>WO 01 16224 A (DOW CHEMICAL CO) 8 March 2001 (2001-03-08)</p> <p>claims 1,4,6,7 ----</p>	1,8,14, 16,17, 19-24
X		1-4,8, 13,16, 17,21, 22,25

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the International filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the International filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the International filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the International search

3 December 2002

Date of mailing of the International search report

20/12/2002

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Rose, E

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/US 02/24151

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 675 159 A (GEN ELECTRIC) 4 October 1995 (1995-10-04) claim 1 ---	1,21,22
X	US 4 242 381 A (GOOSSENS JOHN C ET AL) 30 December 1980 (1980-12-30) claims 1,11,15 ---	1,14,16, 17,21, 22,25
A	DATABASE CA 'Online! CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; TAKIGAWA, AKIO ET AL: "Abrasion- and weather -resistant coated polycarbonate moldings" retrieved from STN Database accession no. 115:281617 XP002223425 abstract & JP 03 168227 A (NIPPON SHEET GLASS CO., LTD., JAPAN) 22 July 1991 (1991-07-22) ----	1-27

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/US 02/24151

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)		Publication date
JP 9157512	A	17-06-1997	NONE		
WO 0116224	A	08-03-2001	AU	6624800 A	26-03-2001
			BR	0013836 A	23-04-2002
			CN	1371404 T	25-09-2002
			EP	1216272 A2	26-06-2002
			WO	0116224 A2	08-03-2001
			US	6441071 B1	27-08-2002
EP 0675159	A	04-10-1995	EP	0675159 A1	04-10-1995
			JP	8041244 A	13-02-1996
US 4242381	A	30-12-1980	AU	5750280 A	23-10-1980
			BR	8002495 A	09-12-1980
			CA	1165643 A1	17-04-1984
			DE	3014581 A1	30-10-1980
			FR	2454335 A1	14-11-1980
			GB	2047569 A	03-12-1980
			JP	55144033 A	10-11-1980
			NL	8002218 A ,B,	21-10-1980
JP 3168227	A	22-07-1991	NONE		

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
11. Oktober 2001 (11.10.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 01/74935 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation⁷: C08K 5/101, C08L 69/00
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/03115
- (22) Internationales Anmeldedatum:
19. März 2001 (19.03.2001)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:
100 15 863.3 30. März 2000 (30.03.2000) DE
- (71) Anmelder (*für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US*): BAYER AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; 51368 Leverkusen (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (*nur für US*): GORNY, Rüdiger [DE/DE]; Waldhofstr. 124, 47800 Krefeld (DE). ANDERS, Siegfried [DE/DE]; Humperdinckstr. 3, 51147 Köln (DE). NISING, Wolfgang [DE/DE]; Mainstr. 4, 53757 St. Augustin (DE).
- (74) Gemeinsamer Vertreter: BAYER AKTIENGESELLSCHAFT; 51368 Leverkusen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

WO 01/74935 A1

(54) Title: COMPOSITIONS CONTAINING POLYCARBONATE

(54) Bezeichnung: ZUSAMMENSETZUNGEN ENTHALTEND POLYCARBONAT

(57) Abstract: The invention relates to compositions containing polycarbonate and ester from a linear carboxylic acid and from a branched alcohol, and to products produced from these compositions.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft Zusammensetzungen enthaltend Polycarbonat und Ester aus einer linearen Carbonsäure und einem verzweigten Alkohol sowie Erzeugnisse hergestellt aus diesen Zusammensetzungen.

Zusammensetzungen enthaltend Polycarbonat

Die vorliegende Erfindung betrifft Zusammensetzungen enthaltend Polycarbonat und
5 Ester aus einer linearen Carbonsäure und einem verzweigten Alkohol sowie Erzeug-
nisse hergestellt aus diesen Zusammensetzungen.

Zusammensetzungen, die Polycarbonate enthalten, stellen vielfach verwendete
Kunststoffe dar. Sie werden in den verschiedensten Bereichen eingesetzt. Durch
10 übliche Verarbeitungsmethoden wie beispielsweise Spritzguss oder Extrusion werden
aus den Zusammensetzungen verschiedenste Erzeugnisse beispielsweise Platten her-
gestellt.

Die Zusammensetzungen enthalten neben Polycarbonat üblicherweise weitere die
15 Eigenschaften der Zusammensetzung verbessende Bestandteile. Hierzu gehören
beispielsweise Gleitmittel. Als Gleitmittel werden beispielsweise Carbonsäureester
eingesetzt.

Zusammensetzungen enthaltend Polycarbonat und Guerbetalkohole sind bekannt.
20 Guerbetalkohole sind die Produkte der Guerbet-Reaktion.

Polycarbonatplatten sind beispielsweise aus der EP-A 0 110 221 bekannt und werden
für eine Vielzahl von Anwendungszwecken bereitgestellt. Die Herstellung der Poly-
carbonatplatten erfolgt beispielsweise durch Extrusion von Zusammensetzungen, die
25 Polycarbonat enthalten.

Coextrusion mit Zusammensetzungen, die Polycarbonat enthalten und die zusätzlich
UV-Absorber enthalten, ist möglich.
30 Ein bei der Extrusion solcher Platten auftretendes Problem ist das Absetzen flüs-
tiger Bestandteile aus der Formmasse am Kalibrator (bei Stegplatten) oder auf den

Walzen (bei Massivplatten), die zu Oberflächenstörungen auf den Platten führen können. Flüchtige Bestandteile sind beispielsweise UV-Absorber, Entformungsmittel und andere niedermolekulare Bestandteile der Zusammensetzungen.

5 EP-A 0 320 632 beschreibt coextrudierte Platten aus Zusammensetzungen, die Polycarbonat enthalten, einen UV-Absorber enthalten und ein Gleitmittel enthalten können. Nachteilig ist, dass bei länger andauernder Extrusion der Zusammensetzung gemäß EP-A 0 320 632 zu Platten, die Oberfläche der Platten durch Ausdampfungen aus der Schmelze der Zusammensetzungen nachteilig beeinflusst wird. Bei der
10 Coextrusion führt das vermehrte Ausdampfen des UV-Absorbers aus der Schmelze der Zusammensetzungen zur Belagsbildung am Kalibrator oder auf den Walzen und schließlich zur Bildung von Störungen der Plattenoberfläche (z.B. weiße Flecken, Welligkeit usw.). Am Kalibrator kann außerdem der Polycarbonatabrieb zu pulverigen Ablagerungen auf den coextrudierten Polycarbonatplatten führen.

15 Auch Zusammensetzungen von Estern von Guerbetalkoholen und Polycarbonaten sind bekannt. So beschreibt EP-A 0 390 994 Zusammensetzungen, die Polycarbonat, spezielle Fettsäureester von Guerbetalkoholen als Entformungsmittel enthalten.

20 EP-A 0 649 724 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von mehrschichtigen Platten aus verzweigten Polycarbonaten mit mittleren molaren Massen \bar{M}_w von 27.000 g/mol bis 29.500 g/mol durch Coextrusion einer Kernschicht und mindestens einer Deckschicht mit 1 bis 15 Gew.-% eines UV-Absorbers. Werden in den Zusammensetzungen zur Herstellung dieser Kunststofftafeln die in EP-A 0 300 485
25 beschriebenen Entformungsmittel Glycerinmonostearat, Pentaerythrittrastearat oder deren Mischungen eingesetzt, stellt sich mit der Zeit dennoch eine Verschlechterung der Oberflächen der Platten ein.

Aus WO 99/05205 ist bekannt, dass Entformungsmittelgemische z.B. aus Fettsäure-
30 estern des Pentaerythrits und des Glycerins verwendet werden können, um die

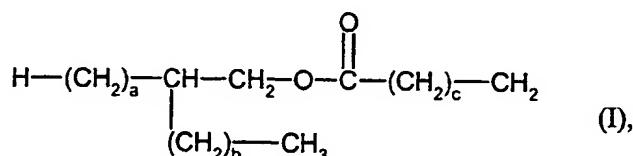
Belagsbildung am Kalibrator oder auf den Walzen, die zur Bildung von Störungen der Plattenoberfläche (z.B. weiße Flecken, Welligkeit usw.) führt, zu minimieren.

Der vorliegenden Erfindung liegt somit die Aufgabe zugrunde, Zusammensetzungen, die Polycarbonat enthalten, zur Verfügung zu stellen, die die genannten Nachteile der aus dem Stand der Technik bekannten Zusammensetzungen nicht aufweisen.

Die erfindungsgemäße Aufgabe wird gelöst durch Zusammensetzungen, enthaltend

10 Polycarbonat und

eine oder mehrere verschiedene Verbindungen der allgemeinen Formel (I)



15

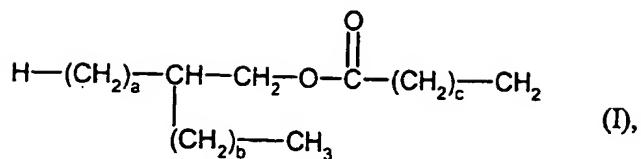
wobei

a gleich 1 bis 20,

20 b gleich 1 bis 25 und

c gleich 10 bis 40 ist.

Weiterhin wird die erfindungsgemäße Aufgabe gelöst durch die im vorigen Absatz
25 genannten Zusammensetzungen, wobei diese zusätzlich eine oder mehrere verschie-
dene Verbindungen der allgemeinen Formel (I)



wobei

- 5 a gleich 0,
 - b gleich 1 bis 25 und
 - c 10 bis 40 ist,
- 10 enthalten.

Für den Fall, dass $a = 1$ bis 20 ist, ist bevorzugt $b = 4$ bis 20 und $c = 10$ bis 24.

- 15 Für den Fall, dass $a = 0$ ist, ist bevorzugt $b = 4$ bis 20 und $c = 10$ bis 24.

Bevorzugt sind solche Zusammensetzungen, in denen der Anteil der Verbindungen nach Formel (I) 0,02 bis 1,0 Gew.-%, insbesondere 0,05 bis 0,5 Gew.-%, beträgt.

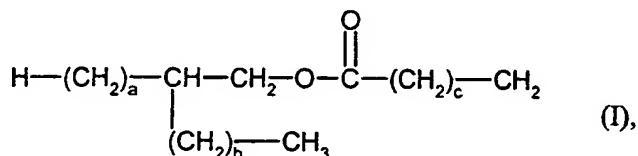
- 20 Bevorzugt sind weiterhin solche Zusammensetzungen, in denen zusätzlich 0,01 bis 0,5 Gew.-% Ester oder Teilester, bevorzugt Fettsäureester oder Fettsäureteilester, von 4- bis 6-wertigen Alkoholen enthalten sind.

- 25 Bevorzugt sind weiterhin solche Zusammensetzungen, in denen zusätzlich 0,1 bis 15 Gew.-% UV-Absorber enthalten sind. Dabei werden die UV-Absorber bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus (Bis[2-hydroxy-5-tert-octyl-2-(benzotriazol-2-yl)phenyl]methan), 2-(4,6-Diphenyl-1,3,5-triazin-2-yl)-5-(hexyl)oxy-Phenol und 2-Cyano-3,3-diphenyl-propensäure-2,2-bis[[2-cyano-1-oxo-3,3-diphenyl-2-propenyl]oxy]methyl]-1,3-propanediylester.

Bevorzugt sind weiterhin solche Zusammensetzungen, die zusätzlich 10 bis 3 000 ppm Thermostabilisatoren, bezogen auf die Gesamtmenge der Zusammensetzung enthalten. Dabei ist der Thermostabilisator bevorzugt ausgewählt aus der 5 Gruppe bestehend aus Tris-(2,4-di-tert.-butylphenyl)phosphit und Triphenylphosphin.

Die erfindungsgemäße Aufgabe wird weiterhin gelöst durch Verwendung von Verbindungen der allgemeinen Formel (I)

10



wobei

15 a gleich 1 - 20,

b gleich 1 bis 25 und

c 10 bis 40 ist,

20

zur Herstellung von Zusammensetzungen enthaltend Polycarbonat und Verbindungen der allgemeinen Formel (I).

25 Die erfindungsgemäße Aufgabe wird weiterhin gelöst durch die Verwendung der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen zur Herstellung von Erzeugnissen enthaltend diese Zusammensetzungen.

- Weiterhin wird die erfindungsgemäße Aufgabe gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung von Erzeugnissen, enthaltend mindestens eine Deckschicht enthaltend die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen durch Extrusion oder Coextrusion.
- 5 Weiterhin wird die erfindungsgemäße Aufgabe gelöst durch Erzeugnisse enthaltend die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen. Diese Erzeugnisse sind bevorzugt Platten, Bedachungen oder Verscheibungen.
- 10 Weiterhin wird die erfindungsgemäße Aufgabe gelöst durch ein mehrschichtiges Erzeugnis, umfassend eine erste Schicht, die Polycarbonat enthält, und eine zweite Schicht, die eine der vorgenannten Zusammensetzungen enthält.
- 15 Weiterhin wird die erfindungsgemäße Aufgabe gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung der genannten mehrschichtigen Erzeugnisse durch Coextrusion.
- 20 Weiterhin wird die erfindungsgemäße Aufgabe bevorzugt gelöst durch ein Gewächshaus, einen Wintergarten, eine Bushaltestelle, eine Reklametafel, ein Schild, eine Schutzscheibe, eine Automobilverscheibung, ein Fenster oder eine Überdachung, enthaltend ein erfindungsgemäßes mehrschichtiges Erzeugnis.
- 25 Die erfindungsgemäßen mehrschichtigen Erzeugnisse enthalten bevorzugt 0,1 bis 15 Gew.-% eines UV-Absorbers. Sie enthalten bevorzugt 3 bis 8 Gew.-% eines UV-Absorbers.
- 30 Die erfindungsgemäßen Erzeugnisse und die erfindungsgemäßen mehrschichtigen Erzeugnisse sind bevorzugt massive Platten oder gewellte Platten. Sowohl die massiven als auch die gewellten Platten haben bevorzugt auf einer oder auf beiden Außenseiten eine Schicht aus den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen.
- 35 Die erfindungsgemäßen Erzeugnisse oder mehrschichtigen Erzeugnisse sind bevorzugt Stegplatten oder Stegprofile, beispielsweise nach dem Nut-Feder-System. Auch

diese bevorzugten Erzeugnisse oder mehrschichtigen Erzeugnisse haben bevorzugt auf einer oder beiden Außenseiten eine Außenschicht aus den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen.

- 5 Die erfindungsgemäßen mehrschichtigen Erzeugnisse sind in einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung dadurch gekennzeichnet, dass mindestens zwei Schichten aus den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen bestehen, wobei die eine Schicht 0,1 bis 15 Gew.-%, bevorzugt 3 bis 8 Gew.-% eines UV-Absorbers enthält, und die zweite Schicht 0,02 bis 1,0 Gew.-% eines UV-Absorbers
10 enthält.

In den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen ist der Anteil der Verbindungen nach Formel (I) bevorzugt 0,02 bis 1,0 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,05 bis 0,5 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 0,1 bis 0,4 Gew.-%.

15

Erfindungsgemäß bevorzugte Verbindungen der allgemeinen Formel (I), bei denen $a = 1$ bis 20, $b = 1$ bis 25 und $c = 10$ bis 40 ist, sind solche, bei denen $a = 1$ bis 10, $b = 4$ bis 20 und $c = 10$ bis 24 ist.

20

Erfindungsgemäß bevorzugte Verbindungen der allgemeinen Formel (I), bei denen $a = 0$, $b = 1$ bis 25 und $c = 10$ bis 40 ist, sind solche, bei denen $a = 0$, $b = 4$ bis 20 und $c = 10$ bis 24 ist.

25

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen enthalten bevorzugt zusätzlich 0,1 bis 15 Gew.-Teile, bevorzugt 3 bis 8 Gew.-Teile UV-Absorber.

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen enthalten bevorzugt 80 bis 99,8 Gew.-% Polycarbonat.

30

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen enthalten bevorzugt Bisphenol A Homopolycarbonat als Polycarbonat.

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können zusätzlich weitere übliche Verarbeitungshilfsmittel, insbesondere Entformungsmittel und Fließmittel sowie weitere übliche Stabilisatoren, insbesondere Thermostabilisatoren enthalten.

5

Ferner können die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen und die daraus hergestellten Erzeugnisse organische Farbstoffe, anorganische Farbpigmente, Fluoreszenzfarbstoffe und besonders bevorzugt optische Aufheller enthalten.

10

Verbindungen der allgemeinen Formel (I) sind kommerziell erhältlich. Sie werden üblicherweise im Bereich der Kosmetika eingesetzt. Sie können beispielsweise unter dem Handelsnamen Cetiol G 20 S von der Firma Cognis (Deutschland, Düsseldorf) bezogen werden.

15

Verbindungen der allgemeinen Formel (I) können durch übliche dem Fachmann bekannte Verfahren hergestellt werden. Die Verbindungen der allgemeinen Formel (I) sind Ester aus linearen Carbonsäuren und in β -Position verzweigten Alkoholen. Diese Ester können beispielsweise durch Veresterung der Carbonsäuren und der Alkohole nach bekannten Verfahren hergestellt werden. Die verzweigten Alkohole können als Guerbetalkohole bezeichnet werden. Guerbetalkohole sind die Produkte der Guerbet-Reaktion und können beispielsweise durch die Guerbet-Reaktion hergestellt werden. Als Guerbet-Reaktion wird die Selbstkondensation von Alkoholen unter dem Einfluss von Natrium oder Kupfer bei ca. 200°C und erhöhtem Druck bezeichnet.

20

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen haben zahlreiche Vorteile. Sie lassen sich problemlos verarbeiten und zeigen in den als Produkt erhaltenen Erzeugnissen, beispielsweise Platten, keine Beeinträchtigungen. Überraschenderweise hat sich herausgestellt, dass bei Einsatz der Verbindungen gemäß Formel (I) auch als flüchtig bekannte weitere Zusatzstoffe nicht mehr zu den anfangs beschriebenen Problemen bei ihrer Verwendung in Zusammensetzungen, die Polycarbonat enthalten, führen.

Erfindungsgemäße Polycarbonate sind Homopolycarbonate, Copolycarbonate und thermoplastische Polyestercarbonate. Sie haben bevorzugt mittlere Molekulargewichte \bar{M}_w von 18.000 bis 40.000 g/mol, vorzugsweise von 26.000 bis 36.000 g/mol
5 und insbesondere von 28.000 bis 35.000 g/mol, ermittelt durch Messung der rel. Lösungsviskosität in Dichlormethan oder in Mischungen gleicher Gewichtsmengen Phenol/o-Dichlorbenzol geeicht durch Lichtstreuung.

Die Schmelzeviskosität der Coextrusionsschichten soll vorzugsweise kleiner sein
10 sollte als die des Substrates, auf die sie aufgebracht werden, wenn mehrschichtige Erzeugnisse hergestellt werden.

Zur Herstellung von Polycarbonaten sei beispielhaft auf „Schnell“, Chemistry and Physics of Polycarbonates, Polymer Reviews, Vol. 9, Interscience Publishers, New York, London, Sydney 1964, auf D.C. PREVORSEK, B.T. DEBONA and Y. KESTEN, Corporate Research Center, Allied Chemical Corporation, Morristown, New Jersey 07960, „Synthesis of Poly(ester)carbonate Copolymers“ in Journal of Polymer Science, Polymer Chemistry Edition, Vol. 19, 75-90 (1980), auf D. Freitag, U. Grigo, P.R. Müller, N. Nouvertne, BAYER AG, „Polycarbonates“ in Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Vol. 11, Second Edition, 1988, Seiten 648-718 und schließlich auf Dres. U. Grigo, K. Kircher und P.R. Müller „Polycarbonate“ in Becker/Braun, Kunststoff-Handbuch, Band 3/1, Polycarbonate, Polyacetale, Polyester, Celluloseester, Carl Hanser Verlag München, Wien 1992, Seiten 117-299 verwiesen. Die Herstellung erfolgt vorzugsweise nach dem Phasengrenzflächenverfahren oder dem Schmelze-Umesterungsverfahren und wird im Folgenden beispielhaft
20 an dem Phasengrenzflächenverfahren beschrieben.
25

Als Ausgangsverbindungen bevorzugt einzusetzende Verbindungen sind Bisphenole der allgemeinen Formel HO-Z-OH, worin Z ein divalenter organischer Rest mit 6 bis
30 Kohlenstoffatomen ist, der eine oder mehrere aromatische Gruppen enthält.

Beispiele solcher Verbindungen sind Bisphenole, die zu der Gruppe der Dihydroxydiphenyle, Bis(hydroxyphenyl)alkane, Indanbisphenole, Bis(hydroxyphenyl)ether, Bis(hydroxyphenyl)sulfone, Bis(hydroxyphenyl)ketone und α,α' -Bis(hydroxyphenyl)-diisopropylbenzole gehören.

5

Besonders bevorzugte Bisphenole, die zu den vorgenannten Verbindungsgruppen gehören, sind Bisphenol-A, Tetraalkylbisphenol-A, 4,4-(meta-Phenylendiisopropyl)diphenol (Bisphenol M), 4,4-(para-Phenylendiisopropyl) diphenol, 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-3,3,5-trimethylcyclohexan (BP-TMC) sowie gegebenenfalls deren Gemische.

10

Besonders bevorzugt sind Homopolycarbonate auf Basis Bisphenol-A und Copoly-carbonate auf der Basis der Monomere Bisphenol-A und 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-3,3,5-trimethylcyclohexan. Die erfindungsgemäß einzusetzenden Bisphenolverbindungen werden mit Kohlensäureverbindungen, insbesondere Phosgen oder beim Schmelzeumesterungsprozess Diphenylcarbonat bzw. Dimethylcarbonat, umgesetzt.

15

Polyestercarbonate werden durch Umsetzung der bereits genannten Bisphenole, mindestens einer aromatischen Dicarbonsäure und gegebenenfalls Kohlensäureäquivalente erhalten. Geeignete aromatische Dicarbonsäuren sind beispielsweise Phthal-säure, Terephthalsäure, Isophthalsäure, 3,3'- oder 4,4'-Diphenyldicarbonsäure und Benzophenondicarbonsäuren. Ein Teil, bis zu 80 Mol%, vorzugsweise von 20 bis 50 Mol% der Carbonatgruppen in den Polycarbonaten können durch aromatische Dicarbonsäureester-Gruppen ersetzt sein.

20

Beim Phasengrenzflächenverfahren verwendete inerte organische Lösungsmittel sind beispielsweise Dichlormethan, die verschiedenen Dichlorethane und Chlorpropan-verbindungen, Tetrachlormethan, Trichlormethan, Chlorbenzol und Chlortoluol, vor-zugsweise werden Chlorbenzol oder Dichlormethan bzw. Gemische aus Dichlor-methan und Chlorbenzol eingesetzt.

25

30

Die Phasengrenzflächenreaktion kann durch Katalysatoren wie tertiäre Amine, insbesondere N-Alkylpiperidine oder Oniumsalze beschleunigt werden. Bevorzugt werden Tributylamin, Triethylamin und N-Ethylpiperidin verwendet. Im Falle des Schmelzeumesterungsprozesses werden bevorzugt die in DE-A 4238123 genannten Katalysatoren verwendet.

Die Polycarbonate können durch den Einsatz geringer Mengen Verzweiger bewusst und kontrolliert verzweigt werden. Einige geeignete Verzweiger sind: Phloroglucin, 4,6-Dimethyl-2,4,6-tri-(4-hydroxyphenyl)-hepten-2; 4,6-Dimethyl-2,4,6-tri-(4-hydroxyphenyl)-heptan; 1,3,5-Tri-(4-hydroxyphenyl)-benzol; 1,1,1-Tri-(4-hydroxyphenyl)-ethan; Tri-(4-hydroxyphenyl)-phenylmethan; 2,2-Bis-[4,4-bis-(4-hydroxyphenyl)-cyclohexyl]-propan; 2,4-Bis-(4-hydroxyphenyl-isopropyl)-phenol; 2,6-Bis-(2-hydroxy-5'-methyl-benzyl)-4-methylphenol; 2-(4-Hydroxyphenyl)-2-(2,4-dihydroxyphenyl)-propan; Hexa-(4-(4-hydroxyphenyl-isopropyl)-phenyl)-orthoterephthalsäureester; Tetra-(4-hydroxyphenyl)-methan; Tetra-(4-(4-hydroxyphenyl-isopropyl)-phenoxy)-methan; $\alpha,\alpha'\alpha''$ -Tris-(4-hydroxyphenyl)-1,3,5-triisopropylbenzol; 2,4-Dihydroxybenzoësäure; Trimesinsäure; Cyanurchlorid; 3,3-Bis-(3-methyl-4-hydroxyphenyl)-2-oxo-2,3-dihydroindol; 1,4-Bis-(4',4"-dihydroxytriphenyl)-methylbenzol und insbesondere: 1,1,1-Tri-(4-hydroxyphenyl)-ethan und Bis-(3-methyl-4-hydroxyphenyl)-2-oxo-2,3-dihydroindol.

Die gegebenenfalls mitzuverwendenden 0,05 bis 2 mol%, bezogen auf eingesetzte Diphenole, an Verzweigern bzw. Mischungen der Verzweigern, können mit den Diphenolen zusammen eingesetzt werden aber auch in einem späteren Stadium der Synthese zugegeben werden.

Es können Kettenabbrüche verwendet werden. Als Kettenabbrüche werden bevorzugt Phenole wie Phenol, Alkylphenole wie Kresol und 4-tert.-Butylphenol, Chlorphenol, Bromphenol, Cumylphenol oder deren Mischungen verwendet in Mengen von 1-20 Mol% bevorzugt 2-10 Mol% je Mol Bisphenol. Bevorzugt sind Phenol, 4-tert.-Butylphenol bzw. Cumylphenol.

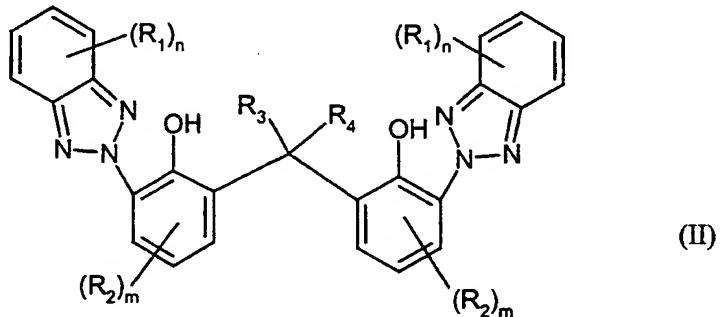
Kettenabbrecher und Verzweiger können getrennt oder aber auch zusammen mit dem Bisphenol den Synthesen zugesetzt werden.

- 5 Die Herstellung der Polycarbonate nach dem Schmelzeumesterungsprozess ist in DE-A 4 238 123 beispielhaft beschrieben.

Geeignete UV-Absorber für die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen sind bevorzugt solche Verbindungen, die aufgrund ihres Absorptionsvermögens unterhalb 10 400 nm in der Lage sind, Polycarbonat wirksam vor UV-Licht zu schützen und ein Molekulargewicht von mehr als 370, vorzugsweise von 500 und mehr, aufweisen.

Geeignete UV-Absorber sind insbesondere die in der WO 99/05205 beschriebenen Verbindungen der Formel (II)

15



worin

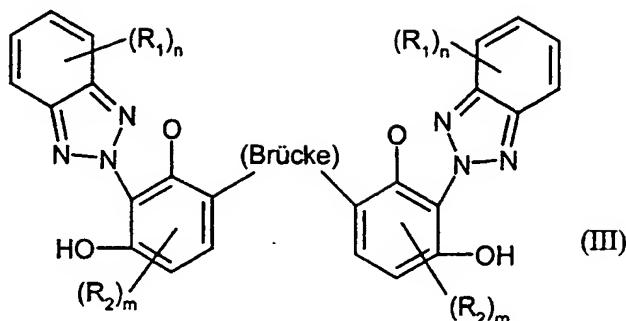
R¹ und R² gleich oder verschieden sind und H, Halogen, C₁-C₁₀-Alkyl, C₅-C₁₀-Cycloalkyl, C₇-C₁₃-Aralkyl, C₆-C₁₄-Aryl, -OR⁵ oder -(CO)-O-R⁵ bedeuten
20 mit R⁵ = H oder C₁-C₄-Alkyl,

R³ und R⁴ ebenfalls gleich oder verschieden sind und H, C₁-C₄-Alkyl, C₅-C₆-Cycloalkyl, Benzyl oder C₆-C₁₄-Aryl bedeuten,

25

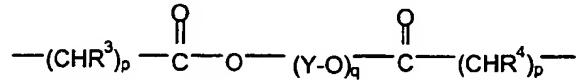
m 1,2 oder 3 ist und n 1,2,3 oder 4 ist,

sowie solche der Formel (III)



5

worin die Brücke



bedeutet,

10

$\text{R}^1, \text{R}^2, \text{m}$ und n die für Formel (II) genannte Bedeutung haben,

worin außerdem p eine ganze Zahl von 0 bis 3 ist,

15

q eine ganze Zahl von 1 bis 10 ist,

$\text{Y---CH}_2\text{---CH}_2\text{---}, \text{---}(\text{CH}_2)_3\text{---}, \text{---}(\text{CH}_2)_4\text{---}, \text{---}(\text{CH}_2)_5\text{---}, \text{---}(\text{CH}_2)_6\text{---}$, oder $\text{CH}(\text{CH}_3)\text{---CH}_2\text{---}$ ist und

R^3 und R^4 die für Formel (II) genannte Bedeutung haben.

20

Weitere geeignete UV-Absorber sind solche, die substituierte Triazine darstellen, wie das 2,4-Bis(2,4-dimethylphenyl)-6-(2-hydroxy-4-n-octyloxyphenyl)-1,3,5-triazin (CYASORB® UV-1164) oder 2-(4,6-Diphenyl-1,3,5-triazin-2-yl)-5-(hexyl)oxy-Phenol (Tinuvin® 1577). Besonders bevorzugt als UV-Absorber ist 2,2-Methylenbis-(4-

(1,1,3,3-tetramethylbutyl)-6-(2H-benztriazol-2-yl)phenol), das im Handel unter der Bezeichnung Tinuvin® 360 oder Adeka Stab® LA 31 vertrieben wird. Geeignet ist außerdem der nach der WO 96/15102, Beispiel 1 erhaltene UV-Absorber Uvinul® 3030 der BASF AG. Geeignet sind außerdem die in EP-A 0 500 496 und US-A 5 959 012 genannten UV-Absorber.

Die Einarbeitung der UV-Absorber in die erfundungsgemäßen Zusammensetzungen erfolgt nach üblichen Methoden, beispielsweise durch Vermischen von Lösungen der UV-Absorber mit Lösungen der Kunststoffe in geeigneten organischen Lösungsmitteln wie CH₂Cl₂, Halogenalkanen, Halogenaromaten, Chlorbenzol und Xylolen. 10 Die Substanzgemische werden dann bevorzugt in bekannter Weise via Extrusion homogenisiert; die Lösungsgemische werden bevorzugt in bekannter Weise durch Ausdampfen des Lösungsmittels und anschließender Extrusion entfernt, beispielsweise compoundiert.

15 Geeignete Stabilisatoren für die Polycarbonate für die erfundungsgemäßen Zusammensetzungen sind beispielsweise Phosphine, Phosphite oder Silicium enthaltende Stabilisatoren und weitere in der EP-A 0 500 496 beschriebene Verbindungen. Bei- spielhaft seien Triphenylphosphite, Diphenylalkylphosphite, Phenylalkylphosphite, 20 Tris-(nonylphenyl)phosphit, Tetrakis-(2,4-di-tert.-butylphenyl)-4,4'-biphenylen-diphosphonit und Triarylphosphit genannt. Besonders bevorzugt sind Triphenylphosphin und Tris-(2,4-di-tert.-butylphenyl)phosphit.

25 Ferner können die erfundungsgemäßen Zusammensetzungen 0,01 bis 0,5 Gew.-% der (Teil)Ester von vier- bis sechswertigen Alkoholen, insbesondere des Pentaerythrins enthalten.

Vierwertige Alkohole sind beispielsweise Pentaerythrit und Mesoerythrit.

Fünfwertige Alkohole sind beispielsweise Arabit, Ribit und Xylit.

30 Sechswertige Alkohole sind beispielsweise Mannit, Glucit (Sorbit) und Dulcit.

Die Ester sind bevorzugt die Monoester, Diester, Triester , Tetraester ggf. Pentaester und Hexaester oder deren Mischungen, insbesondere statistische Mischungen, aus gesättigten, aliphatischen C₁₀ bis C₂₆-Monocarbonsäuren, vorzugsweise mit gesättigten, aliphatischen C₁₄ bis C₂₂-Monocarbonsäuren.

5

Die kommerziell erhältlichen Fettsäureester, insbesondere des Pentaerythrins, können herstellungsbedingt bis zu 60 % unterschiedlicher Teilester enthalten.

Gesättigte, aliphatische Monocarbonsäuren mit 10 bis 26 C-Atomen sind beispielsweise 10 Caprinsäure, Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, Arachinsäure, Behensäure, Lignocerinsäure und Cerotinsäure.

Bevorzugte gesättigte, aliphatische Monocarbonsäuren mit 14 bis 22 C-Atomen sind beispielsweise 15 Myristinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, Arachinsäure und Behensäure.

Besonders bevorzugt sind gesättigte, aliphatische Monocarbonsäuren wie Palmitinsäure und Stearinsäure.

20 Die gesättigten, aliphatischen C₁₀ bis C₂₆-Carbonsäuren und die erfundungsgemäßen Fettsäureester sind als solche entweder literaturbekannt oder nach literaturbekannten Verfahren herstellbar. Beispiele für Pentaerythritfettsäureester sind die der besonders bevorzugten, vorstehend genannten Monocarbonsäuren.

25 Besonders bevorzugt sind Ester des Pentaerythrins mit Stearinsäure und Palmitinsäure.

Beispiele für Antistatika sind kationaktive Verbindungen, beispielsweise quartäre 30 Ammonium-, Phosphonium- oder Sulfoniumsalze, anionaktive Verbindungen, beispielsweise Alkylsulfonate, Alkylsulfate, Alkylphosphate, Carboxylate in Form von Alkali- oder Erdalkalimetallsalzen, nichtionogene Verbindungen, beispielsweise

Polyethylenglykolester, Polyethylenglykolether, Fettsäureester, ethoxylierte Fettamine. Bevorzugte Antistatika sind nichtionogene Verbindungen.

Alle für die Synthese der erfindungsgemäßen Coextrusionsmassen verwandten
5 Einsatzstoffe und Lösungsmittel können aus ihrer Herstellung und Lagerung mit ent-
sprechenden Verunreinigungen kontaminiert sein, wobei es das Ziel ist, mit so sauber-
ren Ausgangsstoffen wie möglich zu arbeiten.

Das Vermischen der einzelnen Bestandteile kann in bekannter Weise sowohl sukzes-
10 sive als auch simultan erfolgen und zwar sowohl bei Raumtemperatur als auch bei
erhöhter Temperatur.

Die Einarbeitung der Zusätze in die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen erfolgt
bevorzugt in bekannter Weise durch Vermischen von Polymergranulat mit den
15 Zusätzen bei Temperaturen von etwa 200 bis 400°C in üblichen Aggregaten wie
Innenkettern, Einschneckenextrudern und Doppelwellenextrudern beispielsweise
durch Schmelzecomoundierung oder Schmelzeextrusion oder durch Vermischen der
Lösungen des Polymers mit Lösungen der Additive und anschließende Verdampfung
20 der Lösungsmittel in bekannter Weise. Der Anteil der Additive in der Formmasse
kann in weiten Grenzen variiert werden und richtet sich nach den gewünschten
Eigenschaften der Zusammensetzungen. Der Gesamtanteil der Additive in den
Zusammensetzungen beträgt bevorzugt etwa bis zu 20 Gew.%, vorzugsweise 0,2 bis
12 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Zusammensetzung.

25 Wie die erfindungsgemäßen Beispiele belegen, bietet die Verwendung der erfin-
dungsgemäßen Zusammensetzungen einen signifikanten Vorteil auf beliebigen Poly-
carbonat-Formmassen als Basismaterial. Dabei kann auch das Plattenbasismaterial
mit dem Entformungsmittel der erfindungsgemäßen Zusammensetzung ausgerüstet
sein.

Gegenstand der Erfindung sind daher ferner Formkörper, die unter Mitverwendung der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen hergestellt worden sind. Die Zusammensetzungen können zur Erzeugung von massiven Kunststoffplatten und Stegplatten (z.B. Stegdoppelplatten) eingesetzt werden. Die Platten umfassen also auch solche, die auf einer Seite oder beiden Seiten eine zusätzliche Deckschicht mit der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen mit einem erhöhten UV-Absorbergehalt aufweisen.

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen erlauben die erleichterte Herstellung von Erzeugnissen, insbesondere von Platten und aus ihnen hergestellte Erzeugnisse wie z.B. Verscheibungen für Gewächshäuser, Wintergärten, Bushaltestellen, Reklametafeln, Schilder, Schutzscheiben, Automobilverscheibungen, Fenster und Überdachungen.

Nachträgliche Bearbeitungen der mit den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen beschichteten Erzeugnisse, wie z.B. Tiefziehen oder Oberflächenbearbeitungen, wie z.B. Ausrüstung mit Kratzfestlacken, wasserspreitenden Schichten und ähnliches sind möglich und die durch diese Verfahren hergestellten Erzeugnisse ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

Die Coextrusion als solche ist literaturbekannt (siehe beispielsweise EP-A 0 110 221 und EP-A 0 110 238).

Im vorliegenden Fall wird vorzugsweise wie folgt verfahren:

An einem Coextrusionsadapter sind Extruder zur Erzeugung der Kernschicht und Deckschicht(en) angeschlossen. Der Adapter ist so konstruiert, dass die die Deckschicht(en) formende Schmelze als dünne Schicht haftend auf die Schmelze der Kernschicht aufgebracht werden.

30

Der so erzeugte, mehrschichtige Schmelzestrang wird dann in der anschließend ange-
schlossenen Düse in die gewünschte Form (Steg- oder Massivplatte) gebracht.
Anschließend wird in bekannter Weise mittels Kalandrierung (Massivplatte) oder
Vakuumkalibrierung (Stegplatte) die Schmelze unter kontrollierten Bedingungen
abgekühlt und anschließend abgelängt. Gegebenenfalls kann nach der Kalibrierung
ein Temperofen zur Eliminierung von Spannungen angebracht werden. Anstelle des
vor der Düse angebrachten Adapters kann auch die Düse selbst so ausgelegt sein,
dass dort die Zusammenführung der Schmelzen erfolgt.

Die Erfindung wird durch das folgende Beispiel erläutert.

Beispiel

- 5 10 mm Stegdoppelplatten A bis F, wie sie beispielweise in der EPA 0 110 238 beschrieben sind, wurden aus folgenden Zusammensetzungen erhalten: Als Basismaterial wurde Makrolon® KU 1-1243 (verzweigtes Bisphenol-A Polycarbonat der Bayer AG, Leverkusen, Deutschland mit einem Schmelzflußindex (MFR) von 6,5 g/10 min bei 300°C und 1,2 kg Belastung) verwendet. Coextrudiert wurde dieses
 10 mit den in der Tabelle angegebenen Compounds auf Basis Makrolon® 3100 (lineares Bisphenol-A Polycarbonat der Bayer AG, Leverkusen, Deutschland mit einem Schmelzflußindex (MFR) von 6,5 g/10 min bei 300°C und 1,2 kg Belastung).

Die Dicke der Coextrusionsschicht betrug jeweils etwa 50 µm.

15

Platte	UV-Absorber	Entformungsmittel
A	5 Gew.-% Tinuvin 360	0,2 Gew.-% gemäß Erfindung*)
B	5 Gew.-% Tinuvin 360	0,3 Gew.-% gemäß Erfindung*) + 0,1 Gew.-% PETS**)
C	5 Gew.-% Tinuvin 360	0,1 Gew.-% gemäß Erfindung*) + 0,1 Gew.-% PETS**)
D	5 Gew.-% Tinuvin 360	0,2 Gew.-% 2-Octyldodecyl-12-stearoyl-stearat****)
E	5 Gew.-% Tinuvin 360	0,25 Gew.-% PETS**)
F	5 Gew.-% Tinuvin 360	0,1 Gew.-% PETS**) + 0,05 Gew.-% GMS***

*) Im Handel erhältlich, Cetiol® G 20 S der Firma Cognis, Düsseldorf, Deutschland

**) Im Handel erhältlich, Loxiol® VPG 861 der Firma Cognis, Düsseldorf, Deutschland

20

*) Im Handel erhältlich, Loxiol® EP 129 der Firma Cognis, Düsseldorf, Deutschland

****) Im Handel erhältlich, Ceraphyl® 847 der Firma ISP, 1361 Alys Road, Wayne, NJ 07470 USA

5 PETS = Pentaerythrittetraestearat

GMS = Glycerinmonostearat

Die verwendeten Maschinen und Apparate zur Herstellung von mehrschichtigen Stegplatten werden im Folgenden beschrieben:

10

Die Einrichtung bestand aus

- dem Hauptextruder mit einer Schnecke der Länge 33 D und einem Durchmesser von 70 mm mit Entgasung

15 - dem Coexadapter (Feedblocksystem)

- einem Coextruder zum Aufbringen der Deckschicht mit einer Schnecke der Länge 25 D und einem Durchmesser von 30 mm

- der speziellen Breitschlitzdüse mit 350 mm Breite

- dem Kalibrator

20 - der Rollenbahn

- der Abzugseinrichtung

- der Ablängvorrichtung (Säge)

- dem Ablagetisch.

25 Das Polycarbonat-Granulat des Basismaterials wurde dem Fülltrichter des Hauptextruders zugeführt, das UV-Coextrusionsmaterial dem des Coextruders. Im jeweiligen Plastifiziersystem Zylinder/Schnecke erfolgt das Aufschmelzen und Fördern des jeweiligen Materials. Beide Materialschmelzen wurden im Coexadapter zusammengeführt und bildeten nach Verlassen der Düse und Abkühlen im Kalibrator einen

30 Verbund. Die weiteren Einrichtungen dienten dem Transport, Ablängen und Ablegen der extrudierten Platten.

Coextrusion mit D (Referenz):

- 5 - erste kleinere Ablagerungen nach 4 Stunden
- nach 90 Minuten in unregelmäßigen Abständen auftretende, leichte Querwellen,
die die Plattenqualität leicht negativ beeinträchtigen.
Nach 4 ½ Stunden etwas stärkere Querwellen.
- Note: gut

Coextrusion mit E (Referenz):

- 10 - erste kleinere Störungen nach 50 Minuten (Querwellen,
kleine, weiße Bläschen)
- nach 90 Minuten größere Störungen (Verwerfungen von Stegen, weiße Ablage-
rungen, Querwellen)
- Note: schlecht

- 15 **Coextrusion mit F (Referenz):**
- erste kleinere Störungen nach 90 Minuten (kleine, weiße Bläschen)

- nach 100 Minuten größere Störungen (Verwerfungen von Stegen, weiße Ablage-
rungen)
20 - Note: befriedigend bis schlecht

Coextrusion mit A:

- 25 - keine Ablagerungen über eine Versuchsdauer von 5 Stunden
- nach 90 Minuten in unregelmäßigen Abständen auftretende, leichte Querwellen,
die die Plattenqualität leicht negativ beeinträchtigen
- Note: sehr gut

Coextrusion mit B:

- 30 - keine Ablagerungen über eine Versuchsdauer von 5 Stunden
- nach 90 Minuten in unregelmäßigen Abständen auftretende, leichte Querwellen,
die die Plattenqualität leicht negativ beeinträchtigen
- Note: sehr gut

Coextrusion mit C:

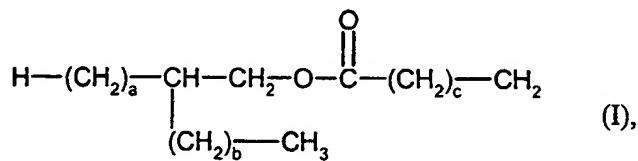
- keine Ablagerungen über eine Versuchsdauer von 5 Stunden
 - nach 90 Minuten in unregelmäßigen Abständen auftretende, leichte Querwellen,
die die Plattenqualität leicht negativ beeinträchtigen
- 5 - Note: sehr gut

Patentansprüche

1. Zusammensetzungen, enthaltend

5 Polycarbonat und

eine oder mehrere verschiedene Verbindungen der allgemeinen Formel (I)



10

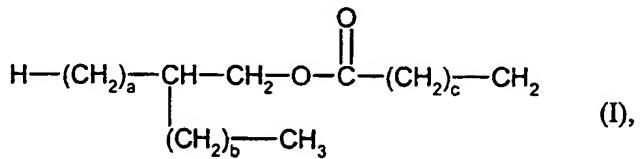
wobei

a gleich 1 bis 20,

15 b gleich 1 bis 25 und

c gleich 10 bis 40 ist.

20 2. Zusammensetzungen nach Anspruch 1, die zusätzlich eine oder mehrere verschiedene Verbindungen der allgemeinen Formel (I)



wobei

25

a gleich 0,

b gleich 1 bis 25 und

c 10 bis 40 ist,

5

enthalten

3. Zusammensetzungen nach Anspruch 1 oder 2, wobei der Anteil der Verbindungen nach Formel (I) 0,02 bis 1,0 Gew.-% beträgt.

10

4. Zusammensetzungen nach Anspruch 1 oder 2, wobei die Zusammensetzungen zusätzlich 0,01 bis 0,5 Gew.-% Ester oder Teilester von vier- bis sechswertigen Alkoholen enthalten.

15

5. Zusammensetzungen nach einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei die Zusammensetzungen zusätzlich 0,1 bis 15 Gew.-% UV-Absorber enthalten.

6. Zusammensetzungen nach Anspruch 5, wobei der UV-Absorber ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus (Bis[2-hydroxy-5-tert-octyl-2-(benzotriazol-2-yl)phenyl]methan), 2-(4,6-Diphenyl-1,3,5-triazin-2-yl)-5-(hexyl)oxy-Phenol und 2-Cyano-3,3-diphenyl-propensäure-2,2-bis[[2-cyano-1-oxo-3,3-diphenyl-2-propenyl]oxy]methyl]-1,3-propanediylester.

20

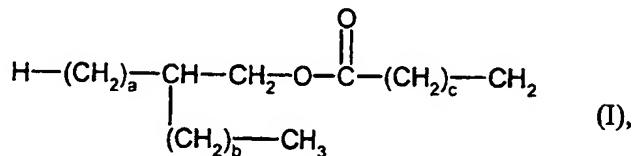
7. Zusammensetzungen nach einem der Ansprüche 1 bis 6, wobei die Zusammensetzungen zusätzlich 10 bis 3000 ppm Thermostabilisatoren, bezogen auf die Gesamtmenge der Zusammensetzung, enthalten.

25

8. Zusammensetzungen nach Anspruch 7, wobei der Thermostabilisator ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Tris-(2,4-di-tert.-butylphenyl)phosphit und Triphenylphosphphin.

30

9. Verwendung von Verbindungen der allgemeinen Formel (I)



5 wobei

- a gleich 1 - 20,
- b gleich 1 bis 25 und
- 10 c 10 bis 40 ist,

zur Herstellung von Zusammensetzungen enthaltend Polycarbonat und Verbindungen der allgemeinen Formel (I).

15

10. Verwendung der Zusammensetzungen gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8 zur Herstellung von Erzeugnissen enthaltend diese Zusammensetzungen.

20

11. Verfahren zur Herstellung von Erzeugnissen, enthaltend mindestens eine Deckschicht enthaltend Zusammensetzungen gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8 durch Extrusion oder Coextrusion.

12. Erzeugnisse enthaltend Zusammensetzungen gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8.

25

13. Platten, Bedachungen oder Verscheibungen enthaltend Zusammensetzungen gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9.

14. Mehrschichtiges Erzeugnis umfassend eine erste Schicht, die Polycarbonat enthält, und eine zweite Schicht, die eine Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 8 enthält.
- 5 15. Verfahren zur Herstellung von mehrschichtigen Erzeugnissen nach Anspruch 14 durch Coextrusion.
- 10 16. Gewächshaus, Wintergarten, Bushaltestelle, Reklametafel, Schild, Schutzscheibe, Automobilverscheibung, Fenster oder Überdachung enthaltend ein mehrschichtiges Erzeugnis nach Anspruch 14.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern	nal Application No
PCT/EP 01/03115	

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C08K5/101 C08L69/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C08K C08L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5 001 180 A (LUNDY CHARLES E ET AL) 19 March 1991 (1991-03-19) column 1, line 47-49; claims 1-3 column 3, line 30-46 column 3, line 65 -column 4, line 3 ---	1,3-10, 12,13
Y	column 4, line 48 -column 5, line 30; claims 12-24; table 2 ---	2
X	US 5 055 508 A (OHTSUBO KAZUNARI) 8 October 1991 (1991-10-08)	1,3-10, 12,13
Y	column 4, line 48 -column 5, line 30; claims 12-24; table 2 ---	2
Y	US 4 446 268 A (LEE GARLAND G) 1 May 1984 (1984-05-01) column 3, line 30 -column 4, line 17; claims 1-7; table 2 ---	1-10,12, 13
	-/-	

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

5 July 2001

Date of mailing of the international search report

14.08.01

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Dury, O

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inte.	Final Application No
PCT/EP 01/03115	

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP 0 552 680 A (HOECHST AG) 28 July 1993 (1993-07-28) claims 1,5,7 page 3, line 37-45; examples 1,2 -----	1-10,12, 13

INTERNATIONAL SEARCH REPORTInternational application No.
PCT/EP 01/03115**Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 1 of first sheet)**

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. Claims Nos.: because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. Claims Nos.: because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. Claims Nos.: because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 2 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

see supplemental sheet

1. As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

1 - 10, 12, 13

Remark on Protest

- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
 No protest accompanied the payment of additional search fees.

Additional matter PCT/ISA/210

The International Searching Authority has found that this international application contains multiple inventions, as follows:

1. Claims Nos. 1-10, 12, 13

Composition containing PC and an additive in accordance with formula (I).

1.1 Claims Nos. 1, 10, 12, 13

Composition containing PC and an additive in accordance with formula (I) with $a=1-20$.

1.2 Claims Nos. 2, 3 (in part), 10, 12, 13

Composition containing PC, an additive in accordance with formula (I) with $a=1-20$, and an additive in accordance with formula (I) with $a=0$.

1.3 Claims Nos. 4, 10, 12, 13

Composition containing PC, an additive in accordance with formula (I) with $a=1-20$, and esters.

1.4 Claims Nos. 5, 6, 10, 12, 13

Composition containing PC, an additive in accordance with formula (I) with $a=1-20$, and a UV absorber.

1.5 Claims Nos. 7, 8, 10, 12, 13

Composition containing PC, an additive in accordance with formula (I) with $a=1-20$, and thermostabilizers.

2. Claims Nos. 11, 14-16

Multi-layered objects containing PC and an additive in accordance with formula (I).

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Inte.	International Application No
	PCT/EP 01/03115

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
US 5001180	A 19-03-1991	CA 2027946 A		02-05-1991
US 5055508	A 08-10-1991	JP 1249855 A JP 2109266 C JP 8006015 B JP 1249856 A BR 8901491 A CA 1327661 A EP 0335239 A KR 9303804 B US 5240986 A KR 9303803 B		05-10-1989 21-11-1996 24-01-1996 05-10-1989 14-11-1989 08-03-1994 04-10-1989 13-05-1993 31-08-1993 13-05-1993
US 4446268	A 01-05-1984	AU 570209 B AU 1675883 A BR 8304045 A DE 3366947 D EP 0103107 A JP 59047238 A		10-03-1988 02-02-1984 07-03-1984 20-11-1986 21-03-1984 16-03-1984
EP 0552680	A 28-07-1993	AU 662946 B AU 3184993 A CA 2087416 A DE 59308813 D JP 5247259 A ZA 9300262 A		21-09-1995 22-07-1993 19-07-1993 03-09-1998 24-09-1993 17-08-1993

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PC . EP 01/03115

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C08K5/101 C08L69/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprässtoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C08K C08L

Recherchierte aber nicht zum Mindestprässtoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 5 001 180 A (LUNDY CHARLES E ET AL) 19. März 1991 (1991-03-19) Spalte 1, Zeile 47-49; Ansprüche 1-3 Spalte 3, Zeile 30-46 Y Spalte 3, Zeile 65 -Spalte 4, Zeile 3 ---	1,3-10, 12,13 2
X	US 5 055 508 A (OHTSUBO KAZUNARI) 8. Oktober 1991 (1991-10-08) Spalte 4, Zeile 48 -Spalte 5, Zeile 30; Ansprüche 12-24; Tabelle 2 ---	1,3-10, 12,13 2
Y	US 4 446 268 A (LEE GARLAND G) 1. Mai 1984 (1984-05-01) Spalte 3, Zeile 30 -Spalte 4, Zeile 17; Ansprüche 1-7; Tabelle 2 ---	1-10,12, 13 -/-

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

- * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
- *T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- *&* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
5. Juli 2001	10.7.2001

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Dury, O

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PC, EP 01/03115

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	EP 0 552 680 A (HOECHST AG) 28. Juli 1993 (1993-07-28) Ansprüche 1,5,7 Seite 3, Zeile 37-45; Beispiele 1,2 -----	1-10,12, 13

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 01/03115

Feld I Bemerkungen zu den Ansprüchen, die sich als nicht recherchierbar erwiesen haben (Fortsetzung von Punkt 2 auf Blatt 1)

Gemäß Artikel 17(2)a) wurde aus folgenden Gründen für bestimmte Ansprüche kein Recherchenbericht erstellt:

1. Ansprüche Nr.
weil sie sich auf Gegenstände beziehen, zu deren Recherche die Behörde nicht verpflichtet ist, nämlich

2. Ansprüche Nr.
weil sie sich auf Teile der internationalen Anmeldung beziehen, die den vorgeschriebenen Anforderungen so wenig entsprechen, daß eine sinnvolle internationale Recherche nicht durchgeführt werden kann, nämlich

3. Ansprüche Nr.
weil es sich dabei um abhängige Ansprüche handelt, die nicht entsprechend Satz 2 und 3 der Regel 6.4 a) abgefaßt sind.

Feld II Bemerkungen bei mangelnder Einheitlichkeit der Erfindung (Fortsetzung von Punkt 3 auf Blatt 1)

Die internationale Recherchenbehörde hat festgestellt, daß diese internationale Anmeldung mehrere Erfindungen enthält:

siehe Zusatzblatt

1. Da der Anmelder alle erforderlichen zusätzlichen Recherchengebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht auf alle recherchierbaren Ansprüche.

2. Da für alle recherchierbaren Ansprüche die Recherche ohne einen Arbeitsaufwand durchgeführt werden konnte, der eine zusätzliche Recherchengebühr gerechtfertigt hätte, hat die Behörde nicht zur Zahlung einer solchen Gebühr aufgefordert.

3. Da der Anmelder nur einige der erforderlichen zusätzlichen Recherchengebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht nur auf die Ansprüche, für die Gebühren entrichtet worden sind, nämlich auf die Ansprüche Nr.

4. Der Anmelder hat die erforderlichen zusätzlichen Recherchengebühren nicht rechtzeitig entrichtet. Der internationale Recherchenbericht beschränkt sich daher auf die in den Ansprüchen zuerst erwähnte Erfindung; diese ist in folgenden Ansprüchen erfaßt:
1 - 10, 12, 13

Bemerkungen hinsichtlich eines Widerspruchs

- Die zusätzlichen Gebühren wurden vom Anmelder unter Widerspruch gezahlt.
 Die Zahlung zusätzlicher Recherchengebühren erfolgte ohne Widerspruch.

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP 01/03115

WEITERE ANGABEN	PCT/ISA/ 210
<p>Die internationale Recherchenbehörde hat festgestellt, daß diese internationale Anmeldung mehrere (Gruppen von) Erfindungen enthält, nämlich:</p> <p>1. Ansprüche: 1-10,12,13 Zusammensetzung enthaltend PC und Additiv gemäß der Formel 1</p> <p>1.1. Ansprüche: 1,10,12,13 Zusammensetzung enthaltend PC und Additiv gemäß der Formel 1 mit $a=1-20$</p> <p>1.2. Ansprüche: 2,3(teil),10,12,13 Zusammensetzung enthaltend PC, Additiv gemäß der Formel 1 mit $a=1-20$, und Additiv gemäß der Formel 1 mit $a=0$</p> <p>1.3. Ansprüche: 4,10,12,13 Zusammensetzung enthaltend PC, Additiv gemäß der Formel 1 mit $a=1-20$, und Esters</p> <p>1.4. Ansprüche: 5,6,10,12,13 Zusammensetzung enthaltend PC, Additiv gemäß der Formel 1 mit $a=1-20$, und UV-Absorber</p> <p>1.5. Ansprüche: 7,8,10,12,13 Zusammensetzung enthaltend PC, Additiv gemäß der Formel 1 mit $a=1-20$, und Thermostabilisatoren</p> <p>2. Ansprüche: 11,14-16 Mehrschichtige Gegenstände enthaltend PC und Additiv gemäß der Formel 1</p>	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PL, EP 01/03115

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
US 5001180	A	19-03-1991	CA	2027946 A		02-05-1991
US 5055508	A	08-10-1991	JP	1249855 A		05-10-1989
			JP	2109266 C		21-11-1996
			JP	8006015 B		24-01-1996
			JP	1249856 A		05-10-1989
			BR	8901491 A		14-11-1989
			CA	1327661 A		08-03-1994
			EP	0335239 A		04-10-1989
			KR	9303804 B		13-05-1993
			US	5240986 A		31-08-1993
			KR	9303803 B		13-05-1993
US 4446268	A	01-05-1984	AU	570209 B		10-03-1988
			AU	1675883 A		02-02-1984
			BR	8304045 A		07-03-1984
			DE	3366947 D		20-11-1986
			EP	0103107 A		21-03-1984
			JP	59047238 A		16-03-1984
EP 0552680	A	28-07-1993	AU	662946 B		21-09-1995
			AU	3184993 A		22-07-1993
			CA	2087416 A		19-07-1993
			DE	59308813 D		03-09-1998
			JP	5247259 A		24-09-1993
			ZA	9300262 A		17-08-1993